

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

FACULTÉ DES SCIENCES

CROISSANCE ET STRUCTURE DE TRICHITES MÉTALLIQUES

Formées sur des monocristaux d'halogénures

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques

par

Madame M. RÉGIS

Attachée de Recherches au C. N. R. S.

JURY : MM. J. P. ROIG

R. JOUTY

E. GROUBERT

J. FRIEDEL

Président

} Assesseurs

Invité

FEVRIER 1968

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551917_0004

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

FACULTÉ DES SCIENCES

*CROISSANCE ET STRUCTURE
DE TRICHITES MÉTALLIQUES
Formées sur des monocristaux d'halogénures*

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques

par

Madame M. RÉGIS

Attachée de Recherches au C. N. R. S.

JURY : MM. J. P. ROIG

R. JOUTY

E. GROUBERT

J. FRIEDEL

Président

} Assesseurs

Invité

FEVRIER 1968

CROISSANCE ET STRUCTURE
DE TRICHITES METALLIQUES FORMEES SUR MONOCRISTAUX
D'HALOGENURES.

" D'aco qu'ès fi
n'y a pas guaire "

(Proverbe Occitan)

FACULTE des SCIENCES

LISTE des PROFESSEURS.

DOYEN : A. CASADEVALL.

Assesseurs : Ch. SAUVAGE.
P. DUMONTET.

Doyen honoraire : P. MATHIAS.

Professeurs honoraires :

R. JACQUES	J. SOULA
M. CASTERAS	G. DENIZOT
E. CARRIERE	J. GRANIER
E. TURRIERE	Ch. BOUHET.

Professeurs Titulaires :

M.	M. MOUSSERON.		Chimie Organique.
M.	L. EMBERGER		Botanique.
M.	J. P. ROIG		Physique.
M.	P. CHATELAIN		Minér. & Cristallog.
Mlle	O. TUZET		Zoologie.
Mlle	G. CAUQUIL.		Chimie Organique.
M.	G. COUCHET.		Mécanique Supérieure.
M.	J. SALVINIEN		Chimie-Physique.
Mlle	A. M. VERGNOUX.		Physique.
M.	J. AVIAS		Géologie.
M.	P. VIELES.		Chimie
M.	RABINOVITCH.		Physique (C.S.U. P)
M.	KAHANE.		Chimie Biologique.
M.	J. J. MOREAU.		Mécanique Rationnelle.
M.	B. CHARLES.		Mathématiques Pures.
M.	J. MOTTE.		Biologie Végétale.

M.	R. JOUTY		Physique.
M.	P. DUMONTET		Physique.
M.	R. LEGENDRE		Zoologie.
M.	I. ASSENMACHER		Physiologie Animale.
M.	A. CASADEVALL		Chimie Organique.
M.	B. PISTOULET		Physique.
M.	Ch. ROUMIEU		Analyse Supérieure.
M.	J. ROBIN		Physique.
M.	A. POTIER		Chimie Minérale.
M.	R. LAFONT		Physique.
M.	R. JACQUIER		Chimie.
M.	J. FALGUEIRETTES		Minéralogie.
M.	J. REGNIER		Chimie
Mme.	J. CHARLES		Mathématiques.
M.	P. CAILLON		Physique.
M.	J. ROUZAUD		Chimie.
M.	Ch. SAUVAGE		Botanique
M.	H. CHRISTOL		Chimie (E.N.S.I.)
Mme	G. VERNET		Biologie Animale.
M.	L. CECCHI		Physique.
M.	H. ANDRILLAT		Astronomie.
M.	M. SAVELLI		Physique.

Professeurs sans chaire :

Mme	M.L. de POUCQUES		Botanique (C.S.U. P)
M.	P. MURAUOUR		Géophysique Appliquée.
Mme	M. LAFON		Mathématiques.
M.	M. MATTAUER		Géologie.
M.	G. TOURNE		Chimie.
M.	L. EUZET		Zoologie (C.S.U. P)
M.	J. REMY		Géologie.
M.	P. DEMANGEON		Géologie.
M.	A. BONNET		Botanique.
M.	C. DELOUPY		Physique.

Mme	S.ROBIN		Physique.
M.	L.GRAMBAST		Botanique.
M.	J.P. LAFON		Mathématique.
Mme	Ch. DUBOUL-RAZAVET		Géologie (C.S.U. P)
M.	E.GROUBERT		Physique.
Mme	H. GUASTALLA		Biologie Physico-chimique.
M.	G.LAMATY		Chimie.
M.	F.PROUST		Géologie.
Mlle	A.BAILLETTE		Mathématiques (C.S.U. P)

Maître de conférences.:

M.	R. GAUFFRES		Chimie.
M.	A. BASSOMPIERRE		Physique.
M.	R. MARTY.		Psycho-Physiologie.
M.	M. MAURIN		Chimie.
M.	J.J.SOULIER		Chimie. (C.S.U. P)
M.	J. PARIS		Zoologie.
M.	P. MOLINO		Mathématiques.
M.	N. ROBY.		Mathématiques. (C.S.U. P)
Mme	PARIS-PIREYRE		Physiologie végétale.
M.	G. BOUGNOT		Physique.
M.	Y.GUITTON		Physio.Végétale (C.S.U.P)
M.	BOMBRE		Physique. (C.S.U. P)
M.	C.PUISSEGUR.		Biologie Animale (C.S.U. P)
M.	P. VIALLET		Chimie (C.S.U. P)
M.	L. THALER		Géologie.
M.	LEGRAND		Physiologie Animale.
M.	SABATIER		Mathématiques.
M.	M. ROUZEYRE		Physique.

Chargés d'Enseignement :

M.	M. LEFRANC		Mathématiques.
M.	A. STURER		Mathématiques.

M.	Ch. CASTAING		Mathématiques. (C. S. U. P)
M.	Ch. BARBANCE		Mathématiques. „
M.	Cl. BENZAKEN		Mathématiques.

Secrétaire Principal:

E. SIAU.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur J.P. ROIG qui a bien voulu me faire l'honneur de présider ce Jury, ainsi que Monsieur le Professeur E. GROUBERT qui a accepté d'en faire partie.

Je remercie Monsieur le Professeur J. FRIEDEL qui s'est intéressé à mon travail, m'a donné de précieux conseils et a bien voulu venir à Montpellier participer à ce Jury.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur R. JOUTY qui m'a accueillie dans son Laboratoire et a dirigé mes recherches. Ses conseils judicieux m'ont permis de surmonter bien des difficultés.

Il m'est agréable d'exprimer ma gratitude à Monsieur le Professeur G. DUPOUY, Membre de l'Académie des Sciences, Directeur Général Honoraire du C. N. R. S., pour sa bienveillante collaboration.

Je remercie également tout le Personnel du Laboratoire de Physique des métaux pour l'aide matérielle qu'il m'a apportée.



CHAPITRE I

INTRODUCTION.

L'intérêt suscité par les monocristaux filamenteux métalliques s'est considérablement accru depuis une quinzaine d'années. Leurs remarquables propriétés mécaniques ont été découvertes par Herring et Galt en 1952 (1). A la suite de cette expérience, un très grand nombre de travaux et de publications ont été consacrés à l'étude de ces filaments, appelés encore whiskers ou trichites.

On les prépare de multiples façons, et ils sont en général classés et nommés suivant leur provenance (2). On distingue :

- les "proper-whiskers" qui poussent spontanément sur des couches minces métalliques plaquées sur d'autres métaux ;
- les "squeeze-whiskers" qui poussent sur les mêmes supports que les précédents, mais dont on active la croissance en comprimant fortement la pièce support ;
- les "electrolytic-whiskers" se forment sur une cathode pendant une électrolyse ;
- les "cleavage-whiskers" (3), récemment étudiés, qui ne sont pas, à proprement parler, des whiskers mais de petits éclats de forme allongée qui se forment lorsqu'on clive des cristaux. Ces petits fragments ont des propriétés élastiques tout à fait comparables à celles des autres trichites. Ils proviennent surtout de cristaux ioniques, mais on a pu en préparer à partir de cristaux de valence tels que le Silicium et le Germanium.
- Un autre groupe de trichites comprend toutes celles qui se forment par condensation de vapeur métallique dans une enceinte scellée.

On a ainsi obtenu des whiskers de Mercure (4), et cette méthode est actuellement utilisée pour fournir des whiskers destinés à des expériences de microscopie par émission de champ (5) ;

- le dernier groupe de trichites métalliques est celui des "chemical-whiskers" ou trichites formées par voie chimique. Ils s'obtiennent selon la méthode de Brenner (6), c'est-à-dire par réduction à chaud, par l'hydrogène, d'halogénures métalliques. Dans ce qui suit, j'étudierai plus spécialement ce groupe de trichites auxquelles s'est appliqué mon travail.

La réaction chimique qui permet de les obtenir est du type :



X étant l'halogène et M le métal.

On doit ajouter à ce groupe de whiskers ceux obtenus au cours d'une réaction consistant en un déplacement d'oxyde.

L'étude de ces petits filaments présente un intérêt multiple, tant du point de vue expérimental que du point de vue théorique.

Les qualités de leurs propriétés mécaniques en feraient des matériaux de choix pour une foule d'applications pratiques, à condition de savoir préparer de tels cristaux ayant des dimensions notables. Actuellement, on ne sait pas fabriquer de gros whiskers possédant une bonne résistance mécanique. Certains laboratoires tournent la difficulté en utilisant les whiskers pour préparer des matériaux dits "composites" (7), (8), (9), (10). Ces matériaux, dont certains ont la forme de petits câbles cylindriques, sont formés en enrobant de bons whiskers dans un autre métal (ou dans une matrice constituée de résine plastique). Dans un matériau composite, les trichites jouent donc le rôle des tiges de fer dans le béton armé. Des expériences ont été faites en utilisant plusieurs types de matrices. Dans la plupart des cas, les essais mécaniques montrent que le matériau est

d'autant plus résistant que la proportion de whiskers introduite dans la matrice est plus grande. D'après Cottrell (11), la structure hétérogène de ce type de matériaux doit augmenter encore leur résistance mécanique en empêchant les fissures ou les entailles de se propager dans tout le volume, comme ce serait le cas dans un monocristal contenant des défauts et soumis à des contraintes.

La bonne qualité du réseau cristallin des whiskers a permis de les employer comme pointe émissive dans des expériences d'émission et d'ionisation de champ. En effet, ils supportent très bien les fortes contraintes thermiques et mécaniques qui apparaissent au cours de ces expériences. Il n'est pas impossible que, dans l'avenir, on parvienne à utiliser ces cristaux comme cathode à pointe dans les appareils tels que les microscopes électroniques où l'on remplace quelquefois le filament chauffant par une cathode froide.

La plupart des expériences sur les whiskers (étude des propriétés mécaniques, magnétique, diffraction d'électrons, observation au microscope métallographique) laissent penser qu'il s'agit, lorsqu'ils sont préparés dans des conditions convenables, de monocristaux possédant un degré élevé de perfection cristalline. Une étude approfondie de leur mode de croissance devrait apporter des renseignements importants sur la croissance des cristaux en général et sur l'étude des dislocations.

Il est nécessaire, tout d'abord, de préciser le terme de "whisker". Pour certains auteurs (12), un cristal est un whisker si l'une de ses dimensions est très grande vis-à-vis des deux autres. D'autres auteurs (Herring, Galt, Sears, ...) réservent le terme de "whiskers" aux monocristaux filamenteux obtenus dans les conditions mentionnées ci-dessus, et dont les propriétés mécaniques sont exceptionnelles.

Jusqu'à présent, il m'a semblé commode de suivre cet exemple et de n'appliquer le terme de "whisker" qu'à de "bons" filaments monocristallins. Par opposition, j'appellerai "dendrite" tout cristal filamentaire poussant au cours des mêmes réductions mais présentant des imperfections (branches, excroissances, section irrégulière, direction non rectiligne ou coudes).

Mon travail s'est appliqué à l'étude des whiskers formés par voie chimique. Malgré de nombreuses observations, une explication cohérente de leur formation n'a pas encore été proposée. D'autre part, le rôle joué par les dislocations dans leur croissance est encore mal connu. Le chapitre suivant, qui résume l'ensemble des travaux antérieurs sur ce sujet particulier, le montrera.

CHAPITRE II

TRAVAUX ANTERIEURS RESUME DU PRESENT TRAVAIL

A- RESUME DES TRAVAUX ANTERIEURS .

Depuis la première publication de Brenner (6), un grand nombre d'auteurs ont préparé des whiskers, par cette méthode, à des fins diverses. De nombreuses expériences (12), (13), (14), (15), (16), (17), (18), ont permis d'étudier les propriétés mécaniques de différents types de whiskers. Les propriétés magnétiques des trichites de fer ont été étudiées par De Blois, Bean et Graham (19). Très récemment, Laukonis (20), a mis en évidence, par une étude à la microsonde la présence d'impuretés telles que MnO sur les faces latérales de gros whiskers de fer.

A côté de ces nombreux travaux, on a accordé relativement peu d'attention au mécanisme de formation de ces whiskers métalliques préparés par réduction d'halogénures. Les paragraphes suivants résument les observations, déjà réalisées, de whiskers au cours de leur croissance, puis la recherche de leur teneur en dislocations. On sait en effet, que l'hypothèse de la présence d'une dislocation axiale (4) a joué un rôle important dans les modèles proposés pour expliquer la croissance filamentaire.

 α) - Etude des conditions de croissance.

La croissance des trichites formées par voie chimique a été observée séparément par trois groupes d'auteurs. Leurs résultats ne concordent pas. Ils sont résumés dans le tableau N°1.

Le modèle communément admis pour expliquer la croissance par le sommet est dérivé de celui de Sears (4), (6), et dépend du rapport de sursaturation.

β) Mécanismes de croissance proposés.

1° Mécanisme de croissance par condensation d'une phase gazeuse.

1-1) Modèle de Sears - Brenner.

Dans une enceinte contenant du Mercure liquide sous une pression de 6.10^{-6} mm de mercure, à température T_1 , Sears fait pousser des whiskers sur une paroi refroidie à température T_2 . T_3 est la température de la vapeur au dessus du liquide (4).

Au cours d'expériences successives, les whiskers poussent toujours aux mêmes endroits qui sont, d'après Sears, les points d'émergence de dislocation vis. Les atomes gazeux viendraient préférentiellement se condenser sur la marche laissée par la dislocation. A mesure que le métal se dépose, la marche se met à tourner autour de la ligne de dislocation, et peu à peu, un whisker se forme.

La croissance est contrôlée par la vitesse de déposition qui dépend du rapport de sursaturation :

$$a = P/P_0$$

où P est la pression de vapeur du mercure gazeux à la température T_3 ;
 P_0 est la pression de vapeur du mercure solide à la température T_2 .

La variation de masse par seconde, du whisker en train de pousser est :

$$\frac{dM}{dt} = \pi R^2 \rho \frac{d\ell}{dt}$$

(où R est le rayon du whisker, ρ la densité du mercure), doit être égale, "m" étant la masse d'un atome, à :

$$\frac{dM}{dt} = \pi R^2 P \sqrt{\frac{m}{2 \pi k T}}$$

augmentation de masse due aux atomes gazeux tombant sur l'extrémité du cristal, valeur calculée à partir de la théorie cinétique des gaz.

d'où la vitesse de croissance calculée :

$$\frac{dl}{dt} = \frac{P}{e} \sqrt{\frac{m}{2\pi k T}}$$

L'écart avec la vitesse de croissance mesurée est de l'ordre de 5000. Pour réduire cet écart, Sears admet que les atomes de mercure s'adsorbent sur les faces latérales du whisker puis migrent vers son extrémité où ils sont incorporés au réseau cristallin.

Brenner (6) a appliqué directement ce modèle aux trichites formés par réduction d'halogénures.

1-2) Mécanisme VLS .

Wagner et Ellis (25), étudiant la croissance de whiskers de Silicium par dissociation de SiCl_4 à partir de la phase vapeur observent que :

- les whiskers préparés ne contiennent pas de dislocation vis axiale,
- la présence d'impuretés est nécessaire à la formation des whiskers,
- une gouttelette de liquide est toujours présente à l'extrémité du cristal pendant sa croissance.

La première observation permet d'écarter le mécanisme classique de croissance autour d'une dislocation vis.

Des deux autres observations, ils déduisent le mécanisme dit "Vapeur - Liquide - Solide" (VLS).

Le rôle de l'impureté est de former une goutte d'alliage, à point de fusion bas. Cette goutte est un site privilégié pour le dépôt de vapeur de silicium. A mesure que le liquide absorbe du silicium, il se sature. Le silicium précipite à partir de la goutte et forme le whisker.

Cette technique a été utilisée avec succès pour préparer différents types de whiskers et de monocristaux plus gros (26).

2°- Mécanismes de croissance par diffusion dans une phase solide

Ces modèles s'appliquent tous aux " proper-whiskers "

2-1) Modèle de Peach (27)

Il supposait une diffusion d'atomes le long d'une dislocation axiale dans la trichite, et donc, une croissance par l'extrémité. Cette explication a été écartée lorsque l'expérience a montré que les "proper-whiskers" poussaient par la base.

2-2) Modèle d'Eshelby (28).

Eshelby suppose qu'une petite bosse sur laquelle, par oxydation, l'énergie libre de surface est négative, existe à la surface. Les contraintes superficielles tendent donc à arracher la bosse ; à sa périphérie, elles sont dirigées en sens inverse et empêchent son diamètre d'augmenter. Ces forces auront donc tendance à faire sortir un whisker, à condition qu'il y ait apport de matière.

Pour cela, Eshelby admet qu'une source de Frank-Read se trouve dans un plan parallèle à la surface avec son vecteur de Burgers normal à ce plan.

Sous l'influence de la contrainte superficielle, la source forme dans son propre plan, des nappes d'atomes interstitiels. La contrainte de cisaillement due aux forces dirigées en sens inverse autour de la bosse permet à ces nappes de monter à la surface. Elles s'empilent pour former la trichite. La vitesse de croissance du whisker est proportionnelle à :

$$v \propto D b^3 / R^2 k T$$

γ est la valeur absolue de l'énergie libre de surface sur la bosse ; D est le coefficient d'autodiffusion ; b est le vecteur de Burgers de la source ;

Auteurs	Produit initial	Températures (degré C.)	Mode de croissance observé	Vitesse de croissance μ/s	Produit final	Année
BRENNER (6)	Cu I	630 Halogénure liquide	Addition de matière au sommet	25 à 30	Trichites de cuivre	1956
ALLAN & WEBB (21)	Cu Cl	540 Halogénure liquide	Addition de matière a la base. Ensuite quelquefois croissance par le sommet.	10	Trichites de cuivre	1959
HAUPTMANN & SVOBODA (23)	Cu Br	de 550 à 760 Halogénure liquide	Renvoient au modèle de Brenner		Trichites de cuivre	1965
KITTAKA & KISHI (24)	Cu O + Cu Cl	de 700 à 800 Halogénure liquide			Trichites de cuivre	1965
GORSUCH (22)	Fe Cl ₂ et Fe Br ₂	de 400 à 950 Halogénure solide et liquide	Croissance par la base sur la phase solide. Par le sommet sur la phase liquide.	Par la base: 3. Par le sommet: 25.	Trichites de fer	1957

TABLEAU N°2 (11)

Dimensions transversales des whiskers			
5 μ	Méthodes applicables aux whiskers épais	Méthodes directes	- Décoration.(33). - Attaque chimique.(34). - Méthodes topographiques aux Rayons X. (35).
		Méthodes indirectes	- Astérisme des taches dans un diagramme de Laue (36) et (37)
0,1 μ	Méthodes applicables aux whiskers très fins	Méthodes directes	- Observation du contraste en microscopie électronique par transmission. (38), (39), (40) et (41)
		Méthodes indirectes	- Méthode de DRUM.(42).

R est le rayon du whisker ; kT est l'énergie thermique.

En appliquant cette équation aux cas de l'étain à température ambiante, Eshelby trouve une valeur théorique de la vitesse de croissance en bon accord avec l'expérience. Les estimations de l'énergie de surface sont faites à partir de la chaleur d'oxydation de ce métal.

F.C.Frank (29), J.Franks (30) ont proposé des mécanismes à peu près analogues à celui d'Eshelby. Tous ces modèles nécessitent une oxydation superficielle, ce qui n'est pas toujours vérifié expérimentalement.

Le mécanisme d'Amelinckx (31) un peu différent, fait intervenir une dislocation hélicoïdale dans le substrat.

γ) - Recherche de la présence de dislocations dans les whiskers.

Les méthodes habituelles permettant de détecter la présence de dislocations dans les trichites peuvent se classer selon deux critères :

- on peut séparer les techniques qui s'appliquent aux "gros whiskers", (d'épaisseur supérieure à 5μ environ) de celles qui s'appliquent aux whiskers très fins, (d'épaisseur inférieure à $1000 \text{ \AA}$ environ)
- on distingue aussi les méthodes directes, qui permettent de "voir" le défaut, et les méthodes indirectes, développées à la suite du calcul d'Eshelby (32). Celles-ci tendent à mesurer la torsion externe du réseau cristallin, qui accompagne la présence d'une dislocation dont la composante vis est parallèle à l'axe du cristal.

On peut tracer le schéma ci-contre .

De ce bilan, il ressort en premier lieu que des échantillons dont l'épaisseur est comprise entre $1000 \text{ \AA}$ et 5μ ne peuvent être étudiés par les méthodes précédentes. Ce fait est important comme nous le verrons plus loin.

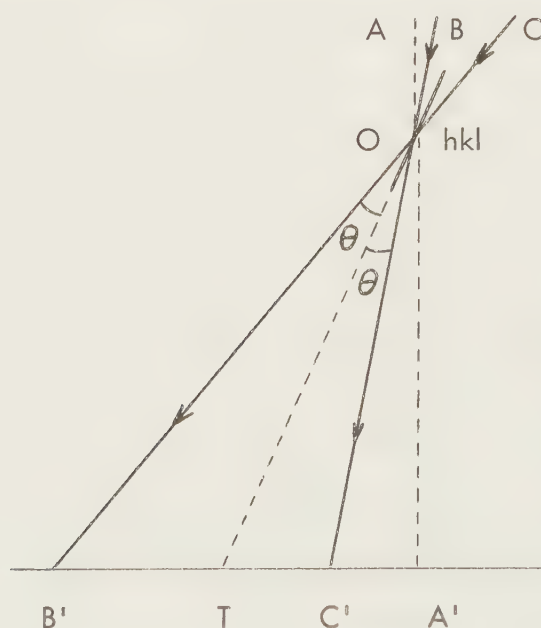
Diverses méthodes ont été appliquées à des whiskers épais préparés par la méthode de Brenner (34), (35), (36), (37). Dans chaque cas, les whiskers étudiés se sont révélés exempts de dislocation.

5) - Les lignes de Kikuchi.

Dans la suite de cet exposé nous étudierons les diagrammes de Kikuchi fournis par les whiskers (43), et nous exploiterons certaines propriétés des lignes de Kikuchi (44). Nous rappelons donc brièvement la théorie élémentaire, ainsi que les travaux ultérieurs tendant à expliquer l'ensemble du phénomène.

1° - Théorie élémentaire des lignes de Kikuchi.

Les diagrammes de diffraction d'électrons par des monocristaux épais portent quelquefois un assemblage compliqué de lignes sombres et brillantes,



appelées lignes de Kikuchi.

La théorie élémentaire, proposée par Kikuchi en 1928 (45), suppose que les électrons subissent d'abord des collisions inélastiques avec faible perte d'énergie, et que l'énergie des électrons ainsi diffusés décroît de façon monotone lorsque l'angle de diffusion augmente. Ces électrons peuvent ensuite être diffusés élastiquement par les plans réticulaires d'indices $(h\ k\ l)$. Les cônes de rayons ré-

fléchis ainsi formés coupent l'écran suivant des arcs d'hyperbôles assimilables à des droites.

Sur la figure ci-dessus, BO et CO sont deux rayons diffusés inélastiquement faisant des angles θ et $-\theta$ avec le plan $(h\ k\ l)$. AO représente la direction du faisceau incident.

Après réflexion, toute l'intensité de BO se retrouve en B'. Il y a une perte correspondante d'intensité dans la direction de transmission OC'. De même le rayon CO est réfléchi par le plan (hkl); toute son intensité se retrouve en C'. Il y a perte d'intensité dans la direction de transmission OB'.

Par hypothèse, l'intensité transportée par BO est plus grande que celle transportée par CO. Les intensités ne se compensent donc pas exactement en B' et C' et l'on observe -sur l'écran ou sur un cliché positif- une ligne brillante en B', une ligne sombre en C', toutes deux parallèles à la trace T du plan (hkl) dans le plan de l'écran. La distance entre les deux lignes d'une paire est :

$$a \simeq 2 L \theta \simeq \frac{n \cdot \lambda L}{d_{hkl}}$$

λL est la constante du microscope, d_{hkl} est la distance interréticulaire de la famille de plans (hkl).

Selon ce modèle, la paire de lignes doit disparaître lorsque le plan (hkl) est parallèle au faisceau incident, les intensités de BO et CO étant égales. Or il n'en est pas ainsi : on observe une "bande de Kikuchi" c'est-à-dire une zone ayant dans certains cas la largeur a , et dont l'intensité est soit plus faible, soit plus grande, que celle du fond continu.

D'autres anomalies, (structure fine des lignes, paraboles, extinction aux intersections de deux lignes) inexpliquées par la théorie élémentaire, témoignent de son insuffisance.

2°- Progrès réalisés dans l'interprétation des diagrammes de Kikuchi.

L'interprétation de Kikuchi pouvait s'améliorer au moins sur deux points (46).

- représentation de l'onde diffusée par une onde sphérique issue de l'atome diffusant, au lieu d'une superposition d'ondes planes.

- application de la mécanique quantique aux interactions entre électrons incidents et réseau cristallin.

En 1935, Laue (47) traite le problème dans le cadre de la théorie dynamique et explique qualitativement la forme de la répartition d'intensité dans une bande de Kikuchi, sans expliquer l'ensemble du phénomène.

En 1955, Kainuma (48) généralise les travaux de Laue et calcule la distribution angulaire des électrons diffusés inélastiquement par le réseau. Les résultats de Kainuma conduisent à une bande de Kikuchi brillante. Pour expliquer les bandes sombres il faut tenir compte de l'effet d'absorption anormale et incorporer un terme complexe dans l'expression du potentiel du réseau (65).

Il reste encore certains problèmes non résolus :

- le dédoublement de la largeur des bandes, parfois observé.
- la structure compliquée du point d'intersection de deux ou plusieurs lignes. Dans ce cas, le problème devra sans doute être traité dans le cadre de la théorie à N ondes.
- les paraboles, ou enveloppes des lignes de Kikuchi, dont l'origine est très probablement due à une succession d'intersections de lignes.

Enfin, un dernier problème plus fondamental est de rechercher quelle sorte de diffusion inélastique est responsable de la formation des diagrammes de Kikuchi.

B - DISCUSSION.

Les trichites formées par voie chimique s'obtiennent dans une large gamme de température, la vitesse de réaction variant dans de très larges proportions d'une température à une autre. Il est donc normal que les cristaux obtenus aient des faciés, des dimensions, et des propriétés

mécaniques totalement différents selon qu'on aura opéré à 300° C. ou à 800° C., que la réduction aura duré plusieurs jours ou quelques minutes (48_{bis}).

C'est pourquoi il faut souligner la dispersion des résultats obtenus jusqu'à présent. Les essais de flexion ont pu être réalisés sur de "bons" whiskers, ayant un diamètre de l'ordre du micron, et ont révélé les propriétés exceptionnelles de ce matériau. Au contraire, les expériences de traction, de torsion, l'observation visuelle de la croissance, la recherche des dislocations n'ont pu être faites que sur des whiskers plus gros, étant donné les difficultés expérimentales de ces manipulations. (cf. par exemple (49)). Il est très hasardeux d'extrapoler aux uns les résultats obtenus sur les autres.

En effet (18), la dimension des whiskers a une grande influence sur leurs propriétés mécaniques ; plusieurs hypothèses ont d'ailleurs été formulées pour expliquer ce comportement (50), (51). Seules les trichites de faible section (de l'ordre du micron) ont des limites élastiques élevées. Les whiskers de grandes dimensions ont un comportement plastique voisin de celui des monocristaux ordinaires.

Donc, on peut seulement dire que tels whiskers poussent par le sommet, que tels autres ont de bonnes propriétés mécaniques, et que d'autres encore contiennent des dislocations. Les trichites de petite section (diamètre inférieur à 5μ) ont les meilleures propriétés mécaniques et semblent posséder un degré élevé de perfection cristalline. Malheureusement, elles sont aussi les plus difficiles à manipuler. On ne sait rien sur leur mode de croissance. On a seulement supposé qu'il était analogue à celui des trichites plus épaisses ; mais, nous l'avons vu, le mode de croissance de ces dernières est mal connu ; les divers résultats ne concordent pas.

Il m'a donc paru nécessaire, pour avoir des renseignements cohérents, d'étudier la croissance des whiskers de petite section, et, simultanément, de rechercher la présence de dislocations dans ces mêmes whiskers.

C - RESUME DU PRESENT TRAVAIL

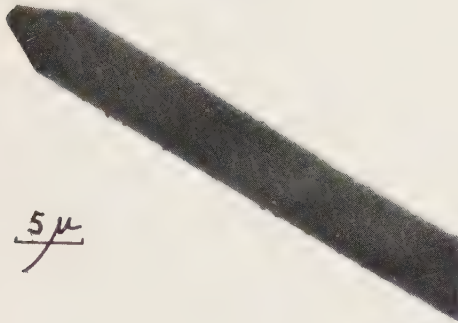
Un travail préliminaire (52) m'a montré que :

- Les trichites de petites dimensions et de grande perfection s'obtiennent par des réductions opérées à températures relativement basses (Fig. II-1, N° 1), au contraire, à température élevée, les trichites formées sont de plus grandes dimensions mais présentent de nombreux défauts et possèdent une limite élastique très faible (Fig. II-1, N° 2). La température de transition se situe au voisinage du point de fusion de l'halogénure utilisé dans la réduction.
- Certains aspects de cette croissance (Fig. II-1, N° 3) m'ont conduit à penser que la formation de whiskers pouvait ne pas se produire selon le mécanisme de Brenner (53). Cet argument, ajouté aux trois observations contradictoires de Brenner, Webb et Gorsuch, m'ont incité à reprendre cette expérience et à monter un dispositif permettant l'observation de whiskers au cours de leur formation.

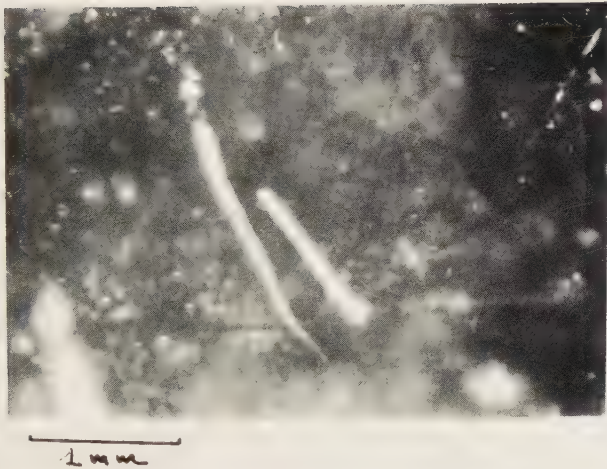
Il m'a semblé préférable d'étudier les trichites de petites dimensions, tant à cause de leurs remarquables propriétés que du manque total de renseignement sur leur mode de croissance et sur leur teneur en défauts. En effet, la majeure partie de ces petits cristaux possède des dimensions latérales comprises entre $1000 \text{ \AA}$ et 5μ , et, les techniques classiques pour déceler les dislocations leur sont inapplicables.

Mon travail a donc pour but d'obtenir de plus amples informations sur le mécanisme de croissance des petits cristaux filamenteux métalliques préparés en réduisant divers halogénures à température inférieure à leur point de fusion. Pour cela, il est nécessaire :

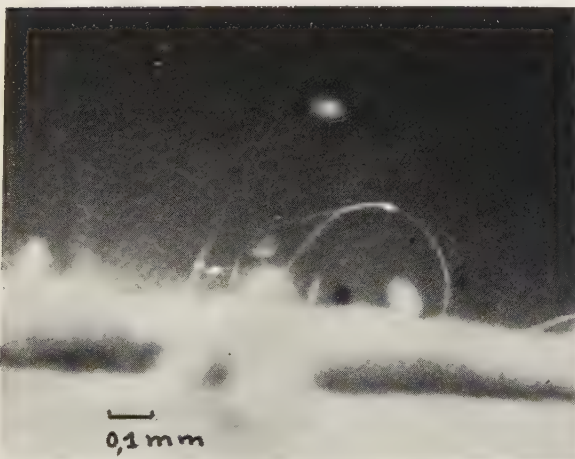
- d'observer directement la formation de ces trichites,
- de connaître leur structure et en particulier leur teneur en dislocations.



N°1. Trichite de Cuivre sans défaut apparent, préparée par réduction d'halogénure solide.



N°2. Trichite de Fer présentant des défauts, préparées à température élevée, à partir d'halogénure liquide.



N°3. Trichite en forme d'arc.

D'où la réalisation de deux expériences distinctes.

α) Observation directe de la croissance filamentaire.

J'ai mis au point un dispositif permettant d'observer au microscope la croissance des whiskers au cours d'une réduction, dans un four possédant une fenêtre d'observation optiquement plane. (cf. chapitre III).

Après avoir mis en évidence la formation de whiskers métalliques à la surface de monocristaux d'halogénures en cours de réduction, j'ai utilisé des monocristaux dans toutes mes expériences ultérieures. Je disposais ainsi d'un produit de départ toujours le même, ce qui me permettait d'obtenir des résultats quantitatifs et bien reproductibles.

J'ai ainsi mis en évidence un premier mode de croissance, dans les premiers stades de la réduction, par addition de matière à la base du cristal qui pousse. Les whiskers ainsi formés paraissent exempts de défauts. En fin de réduction, un second mode de croissance apparaît, par dépôt de métal à l'extrémité libre d'un whisker déjà formé. Les études quantitatives de la croissance en fonction du temps sont entachées d'une marge d'erreur non négligeable. Les courbes obtenues permettent toutefois de déceler deux phases dans la croissance par la base : une première phase, très rapide, correspondant à des vitesses de croissance de l'ordre de $1\mu/s$, et une seconde phase, correspondant à des vitesses 100 à 1000 fois plus faibles.

Cette croissance par la base nécessite une diffusion d'atomes ou d'ions dans le réseau du cristal support, jusqu'en un site favorable. L'hypothèse d'une migration d'ions est la plus probable dans les halogénures de cuivre qui, à la température de l'expérience, présentent une conductivité anormalement élevée (57). Il est donc logique de penser que les caractéristiques de la croissance seront modifiées si l'on place le cristal dans un champ électrique. C'est bien ce que nous observons. (cf. chapitre IV).

β) Recherche de la présence de dislocations dans les whiskers étudiés.

Les méthodes usuelles de recherche des dislocations n'ont pu être appliquées aux whiskers préparés par réduction d'halogénures en phase solide, car ces cristaux ont des dimensions transversales inférieures à 5μ et supérieures à $1000\text{ \AA}$. C'est pourquoi, j'ai mis au point une méthode nouvelle, qui peut se classer parmi les méthodes indirectes. Ce procédé, basé sur une propriété des lignes de Kikuchi, permet de mesurer, avec une grande précision, la torsion externe du réseau, provoquée par la présence d'une dislocation vis axiale (cf. chapitre V).

Indépendamment de cette étude, et grâce à l'aimable collaboration du Professeur G. Dupouy, nous avons pu communiquer au Laboratoire d'Optique Electronique du C.N.R.S., des échantillons pour étude en transmission directe, sous 1000 kV . Cette expérience a confirmé les résultats acquis par la méthode indirecte.

En même temps j'ai étudié par le calcul les conditions de stabilité d'un dipôle parallèle à l'axe du whisker, système qui n'introduirait pas de torsion externe. Un tel dipôle aurait échappé à l'étude indirecte dans tous les cas, et n'aurait pu être révélé par l'étude directe dans le cas de whiskers de diamètre supérieur à 1μ .

L'ensemble de ces données permettent de conclure à l'absence de dislocation dans ce type de whiskers.

CHAPITRE III.

ETUDE DU MODE DE CROISSANCE DES TRICHITES PAR OBSERVATION DIRECTE.

Comme Brenner, Allan et Webb, Gorsuch, j'ai réalisé un montage permettant d'observer au microscope les trichites pendant leur formation dans un four possédant une fenêtre transparente optiquement plane. Je disposais pour cela d'un microscope stéréoscopique Zeiss ayant une grande distance frontale.

Grâce à ce microscope, il est possible, même au grossissement 100, de maintenir une distance de 70 mm. entre l'objectif et la préparation ce qui permet de protéger l'objectif contre un échauffement trop intense et d'intercaler un écran lorsque c'est nécessaire. Le dispositif que j'ai construit présente donc sur les expériences précédentes l'avantage de permettre l'observation à un plus fort grossissement.

A - DESCRIPTION DU MONTAGE.

Le montage se compose d'un premier bâti supportant le four et assurant son déplacement en translation. Un deuxième bâti supporte le microscope et l'appareil photographique, mobiles en translation dans une direction perpendiculaire à celle du déplacement du four.

Les problèmes à résoudre ont été successivement:

- de faire un montage parfaitement stable mécaniquement pour ne pas être gênée par les vibrations accidentelles durant la prise des photos;
- d'éviter de surchauffer l'objectif du microscope ;
- d'éviter la condensation d'eau ou la métallisation sur la fenêtre d'observation ainsi que sa corrosion par l'hydracide formé au cours de la réduction ;

- enfin de disposer d'un éclairage permettant de prendre des photos jusqu'au grossissement 100 avec un temps de pose le plus réduit possible.

α) Le four.

Le tube laboratoire en silice transparente dans lequel ont lieu les réductions est en forme de T. La branche horizontale du T mesure 350 mm. de long, la branche verticale environ 10 mm. Sur elle repose la fenêtre plane soudée. Le tube est muni, à ses deux extrémités, de raccords métalliques s'adaptant au tube par une série de joints toriques refroidis par une circulation d'eau. Sur l'un des raccords est fixé un bouchon à travers lequel passent le thermocouple de contrôle et le tube d'arrivée d'hydrogène. Le raccord, à l'autre extrémité du tube, porte la sortie des gaz et une fenêtre transparente, en simple verre, derrière laquelle est placé le système d'éclairage.

Les enroulements chauffants sont montés sur deux coquilles séparées et situées de part et d'autre de la fenêtre. Ils ont été calculés de façon qu'on puisse les alimenter en série (chauffage faible) ou en parallèle (chauffage fort) sans que la densité maximum de courant admissible par chaque fil ne soit dépassée.

Ce montage présente l'avantage de permettre un refroidissement très rapide, si on le désire, en écartant les enroulements.

Au-dessus du four, on dispose un écran mobile constitué d'aluminium et d'amiante servant à réfléchir la chaleur qui se dégage de la fenêtre et à protéger l'objectif du microscope qui se trouve au-dessus.

β) Le montage du four.

Les supports du four et du microscope ont été réalisés dans le double but d'éviter les vibrations mécaniques et de permettre au microscope de balayer tout le champ utile (environ 4 cm^2) de la préparation. Pour cela, l'ensemble du four a été placé sur des rails.

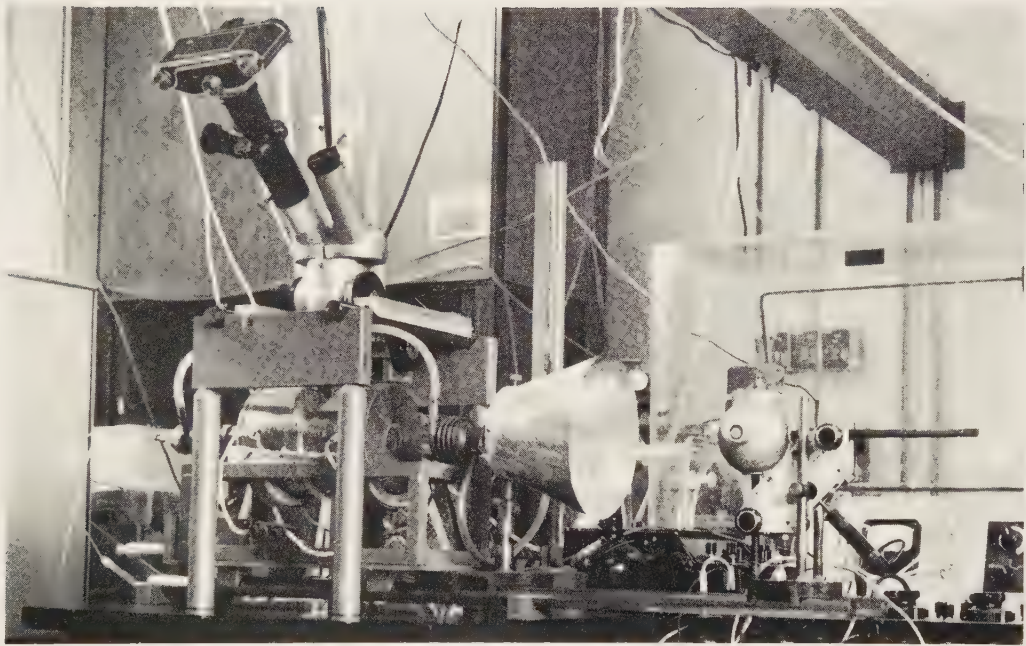


Fig. (III-1)

Photographie du montage .

Son mouvement est contrôlé par une butée micrométrique. De même, le microscope est libre de se mouvoir dans la direction perpendiculaire (figures III-2 et III-3).

Les deux blocs (microscope et four) sont posés sur un marbre d'ajusteur. Le berceau du four est solidaire de deux coulisseaux, l'un en V l'autre plan, destinés à guider le déplacement le long des rails de section cylindrique. Le déplacement est mesuré sur la butée micrométrique. On peut ainsi observer successivement plusieurs sites et les retrouver au cours du temps. Le parallélisme des rails est assuré par un système de vis et de cales.

Le microscope est monté sur des rails selon le même principe. Les rails sont disposés perpendiculairement à ceux du four.

Υ) La régulation de température.

La régulation se fait par "tout ou rien". La différence de potentiel obtenue entre les deux soudures d'un thermocouple Pt-Rh blindé est envoyée dans un millivoltmètre à deux cellules fonctionnant en relais. La plus grande sensibilité du millivoltmètre est utilisée grâce à une méthode d'opposition. Par ce dispositif simple et malgré le manque de calorifugeage du four au voisinage de la fenêtre, j'obtiens une régulation à 6° C. près dans la zone utile.

Δ) La protection de la fenêtre.

Dans une réduction d'halogénure par l'hydrogène, il se forme successivement les produits suivants:

- de l'eau, si le sel de départ était un hydrate;
- un hydracide qui provient de la réduction;
- un métal.

Chacun de ces produits tend à se déposer sur la paroi la plus froide, c'est à dire sur la fenêtre d'observation, et la rend opaque. Pour éviter cet inconvénient, j'ai employé simultanément trois procédés :

- la fenêtre d'observation est chauffée extérieurement au moyen de quelques spires de fil de nichrome bobiné sur une couronne de mica et alimenté sous basse tension. Cette méthode réduit la surface utile de la fenêtre;
- Un écran de molybdène est intercalé dans le tube laboratoire entre la nacelle portant l'halogénure et la fenêtre. Cet écran est fixé à une tige d'acier que l'on peut manoeuvrer de l'extérieur du four. L'étanchéité est assurée par un passage mécanique et des joints toriques; la fenêtre n'est alors découverte que pendant le temps strictement nécessaire aux observations;
- le tube d'arrivée de l'hydrogène est en acier inoxydable, coudé à son extrémité. Il permet d'amener l'hydrogène tout près de la fenêtre, ce qui crée sur elle un courant gazeux continu et empêche la condensation.

Ces trois méthodes simultanées ont été nécessaires tant que j'ai effectué des réductions sur une grande quantité d'halogénure (de l'ordre de quelques grammes). Par la suite, j'ai tenté de ralentir la réaction pour simplifier le phénomène observé. J'ai donc diminué la température de réduction, puis le poids d'halogénure jusqu'à ne plus avoir que quelques milligrammes de produit. Dans ces conditions, l'emploi de l'écran est devenu superflu.

ξ) Les nacelles et l'hydrogène.

Les nacelles sont en fer, fabriquées au laboratoire. Elles ont une forme très longue et sont massives. Un léger creux circulaire (profondeur 2 mm.) est ménagé au centre pour recevoir l'halogénure. Leur poids les empêche d'être déplacées accidentellement au cours des manoeuvres de l'écran. Elles sont chauffées à peu près également par les deux enroulements et la température est bien stable dans la zone centrale où se trouve l'halogénure.

Fig. III- 2

VUE D'ENSEMBLE DU MONTAGE

- ELEVATION -

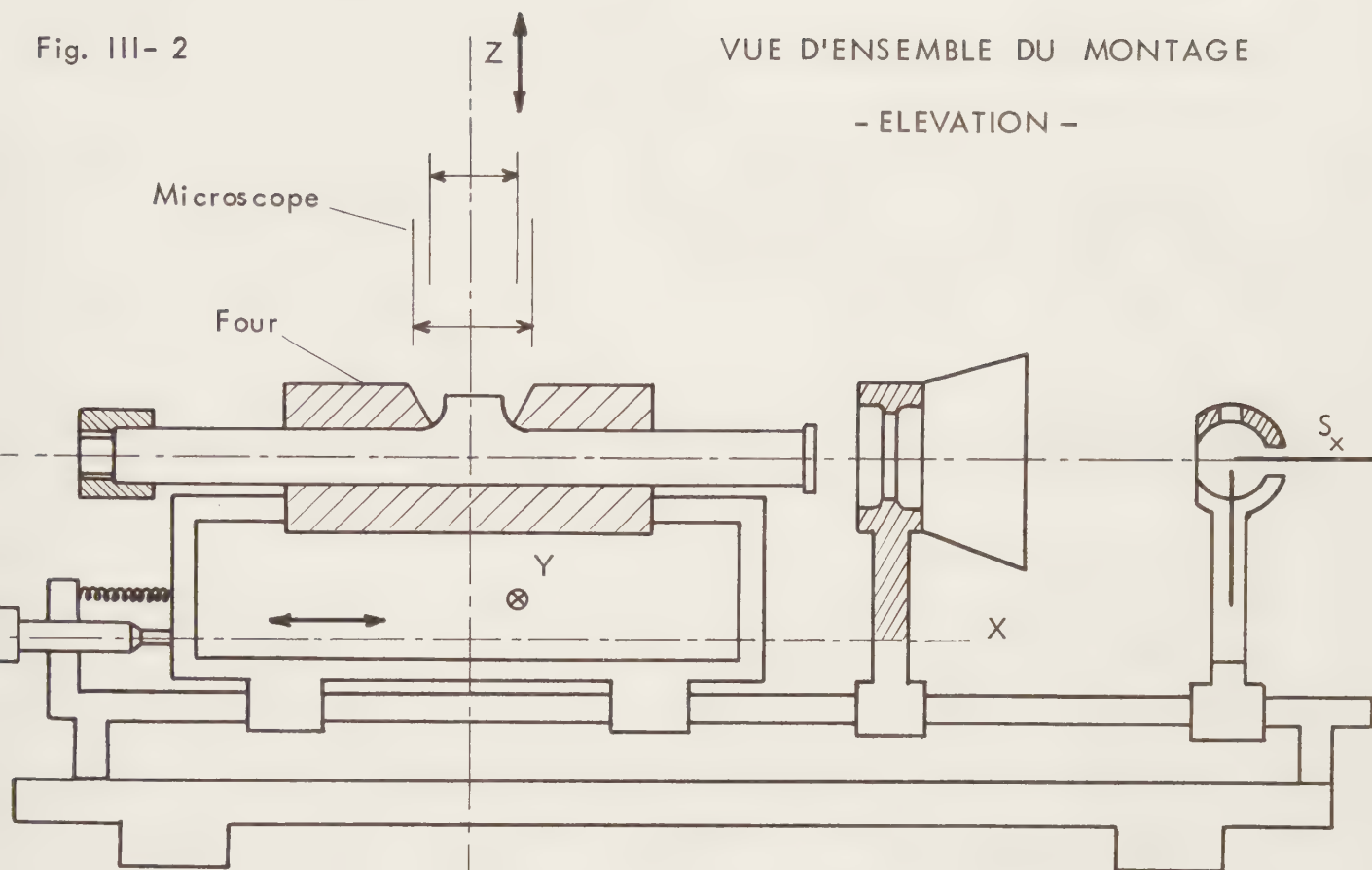
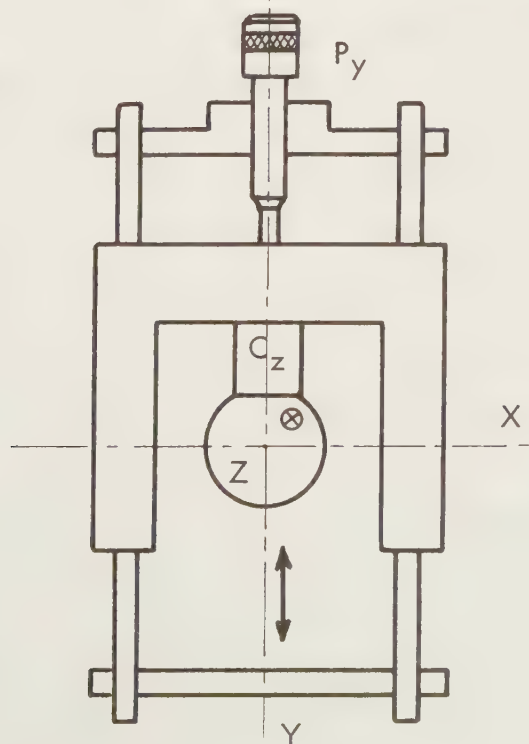


Fig. III - 3



P_x - Réglage en translation suivant l'axe X

P_y - Réglage en translation suivant l'axe Y

C_z - Crémaillère du microscope , réglage en translation suivant l'axe Z.

VUE DE DESSUS DU SUPPORT

DU MICROSCOPE

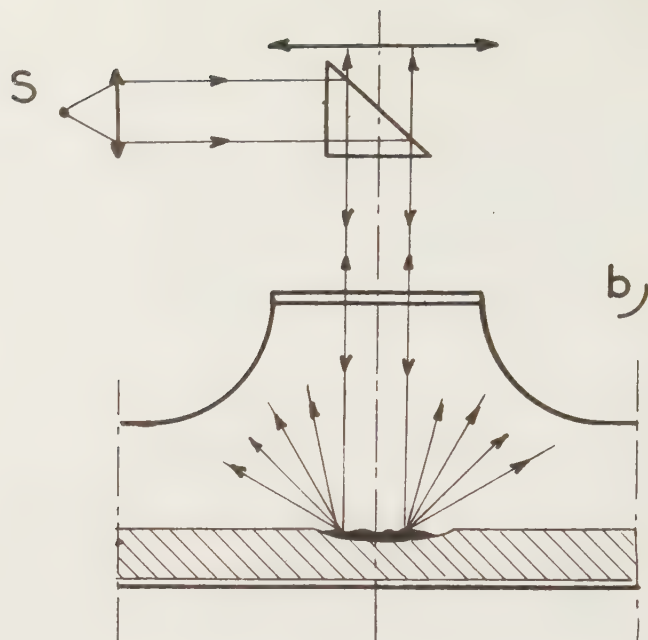
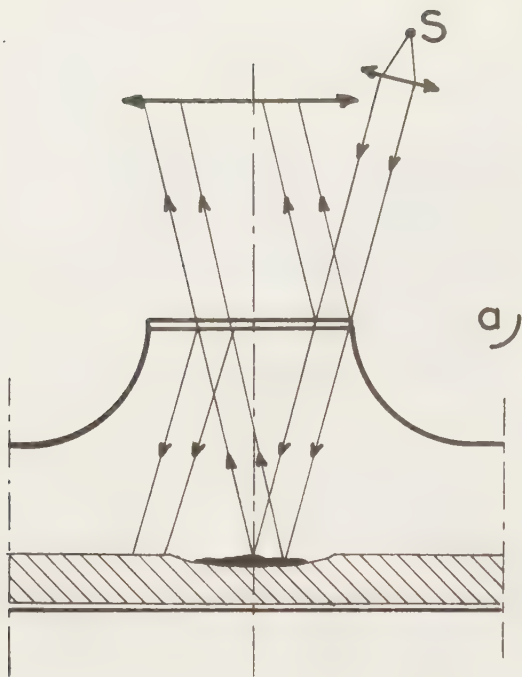
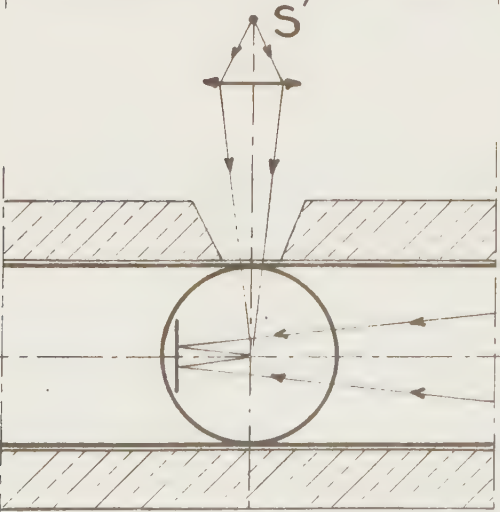
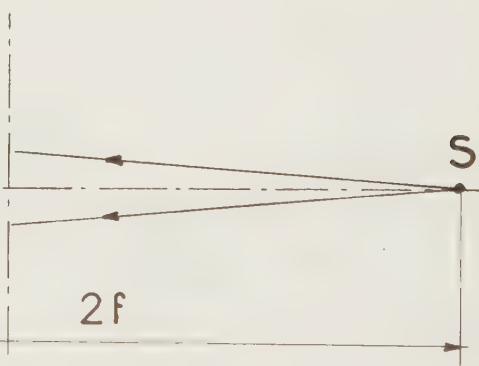
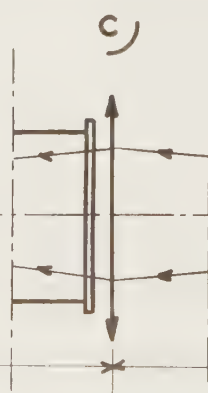
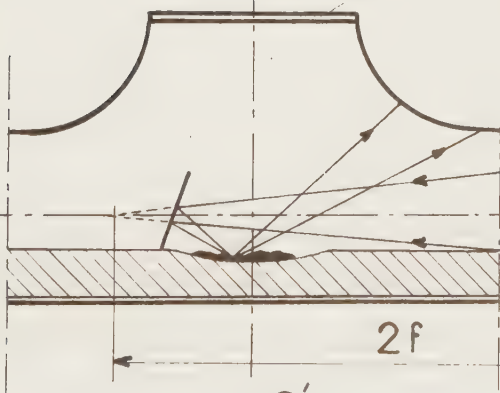


Fig. III-4



objectif

fenêtre optiquement plane.



L'hydrogène provient d'un petit générateur électrolytique que j'ai construit (52). Nous avons modifié son alimentation, remplaçant la dynamo à excitation séparée par un ensemble transformateurs-redresseurs de 0,75 kW, fabriqué au laboratoire et pouvant fournir jusqu'à 15 A. sous 5 V. L'hydrogène ainsi fourni est très pur; il est seulement nécessaire de le sécher.

7) L'éclairage.

La principale difficulté venait de la situation de la source lumineuse par rapport à la préparation.

J'avais tout d'abord employé la microlampe Zeiss appartenant au microscope et placée sur son support habituel. Cette lampe éclaire la préparation sous incidence oblique (Fig. III-4a). Cet éclairage est catastrophique lorsqu'il apparaît la moindre condensation d'eau ou métallisation de la fenêtre. Les particules déposées agissent comme des gouttelettes de brouillard et diffusent la lumière dans toutes les directions. La condensation d'eau peut être évitée en chauffant la partie extérieure de la fenêtre mais une très légère métallisation se produit néanmoins et la fenêtre fait office de miroir. La fenêtre métallisée renvoie les rayons réfléchis sur la préparation et l'objectif du microscope ne reçoit qu'une très faible fraction du flux lumineux incident.

J'ai ensuite placé la source perpendiculairement à l'axe optique du microscope de façon que les rayons lumineux tombent sur l'une des faces d'un prisme à réflexion totale placé sous l'objectif (Fig. III,4b). Les rayons traversant la fenêtre sous incidence normale ne devaient pas subir de réflexion parasite. Malheureusement, la métallisation du fond de nacelle, au cours de la réduction, rend la préparation extrêmement brillante. L'éclairement est sensiblement constant sur toute la surface observée et le contraste disparaît. Il est alors impossible d'observer les whiskers, s'il y en a.

Pour qu'un whisker soit visible au microscope par réflexion, il faut que la lumière réfléchie par l'une de ses faces (qui a une surface moyenne de 10^{-3} mm^2 .) tombe sur l'objectif.

Pour cela, il faudra évidemment une source lumineuse intense mais aussi un bon contraste. Il est donc nécessaire de rendre le fond de la nacelle le moins lumineux possible. Les trichites poussent, en général, obliquement par rapport au fond de la nacelle. On devra les éclairer latéralement pour qu'elles aient quelque chance de réfléchir les rayons lumineux dans la direction de l'axe optique du microscope.

J'ai donc ajouté un écran réfléchissant sur la nacelle et placé la source à l'une des extrémités du four, fermée par une plaque de verre collée sur l'embout refroidi (Fig. III. 4c). Les rayons tombent ainsi sur le fond de la nacelle sous incidence rasante et les rayons parasites réfléchis sont dirigés totalement hors du champ d'observation. On augmente la probabilité de trouver un whisker en position de réflexion en disposant une seconde lampe à 90° de la première, fournissant un second éclairage latéral (Fig. III. 4d).

Pour obtenir un éclairage suffisant aux plus forts grossissements j'ai employé des sources de brillance croissante : la microlampe "Zeiss" puis un générateur d'éclairs "Microflash Reichert". Enfin, les meilleurs résultats ont été obtenus avec un petit arc au charbon suivi d'un condenseur, disposés sur les mêmes rails que le four.

Dans ces conditions, le temps de pose des photographies varie de 10 à 30 sec. avec des pellicules "Kodak-Tri-X" de format 24x36. Grâce à ce dispositif, j'ai pu observer des whiskers très petits et étudier les premiers stades de la croissance.

ζ) Les vibrations des whiskers.

Au cours de leur croissance, les whiskers ne cessent de remuer. Ils effectuent des mouvements à point fixe autour de leur base. L'extrémité libre décrit une courbe fermée de forme variable. Ce mouvement semble parfois périodique, mais il est très rare qu'après une oscillation, le whisker se retrouve strictement dans la même position de réflexion (il n'est pas exclu que ce mouvement soit inhérent au mécanisme de croissance, mais je n'ai pas encore pu déterminer avec précision son origine.).

Si donc il est possible d'observer et de photographier un whisker pendant un court laps de temps, il y a ensuite une très forte chance pour qu'il devienne invisible et qu'au cours de ses vibrations ultérieures sa position initiale ne se reproduise plus. Il serait évidemment très souhaitable de pouvoir filmer le phénomène, mais nous ne disposons pas d'une source lumineuse assez intense pour permettre des temps de pose assez brefs.

A titre indicatif, le diagramme (Fig. III-13) qui contient les courbes partielles de croissance de 17 échantillons en fonction du temps représente un temps total d'observation de moins de 13 heures. Pour obtenir ce diagramme, il m'a fallu effectuer plus de 200 heures d'observation. C'est dire que le rendement de cette expérience, ou plutôt ses chances de succès, sont de l'ordre de 5%. On comprend pourquoi, malgré les trois études directes réalisées antérieurement et la tentative de Hauptmann et Svoboda il n'y ait eu qu'une seule série de photos montrant des whiskers au cours de leur croissance (6) et qu'aucune mesure quantitative n'ait été faite.

B - CROISSANCE FILAMENTAIRE A PARTIR D'HALOGENURE DE CUIVRE.

α) Marche suivie au cours d'une réduction.

La charge d'halogénure est placée dans la nacelle et introduite directement dans le four, sous la fenêtre d'observation. Le courant d'hydrogène est établi, puis le chauffage. La nacelle se trouve dans la zone chaude du four et subit la montée en température. Lorsque la réduction est terminée on laisse refroidir sous hydrogène le produit obtenu. J'ai été amenée à abaisser le plus possible la température de la réduction et à travailler sur quelques milligrammes d'halogénure afin d'obtenir une vitesse de croissance lente et un rapport de sursaturation très faible. Je pensais, dans ces conditions, ralentir au maximum le phénomène pour mieux l'analyser et n'avoir affaire qu'à un mode de croissance unique.

β) Réduction à partir du Chlorure cuivrique hydraté.

1- Données chimiques.



Le chlorure $\text{Cu Cl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ se déshydrate à partir de 110°C . sans former de sels basiques (54). La tension de vapeur de Cu Cl à 300°C . est de l'ordre de 10^{-2} mm de Hg. (valeur extrapolée). Le chlorure cuivrique hydraté à l'inconvénient de donner des réactions chimiques compliquées.

Il présente cependant pour nous un double avantage:

- tout d'abord, il fournit du Cu Cl dont le point de fusion est 422°C .

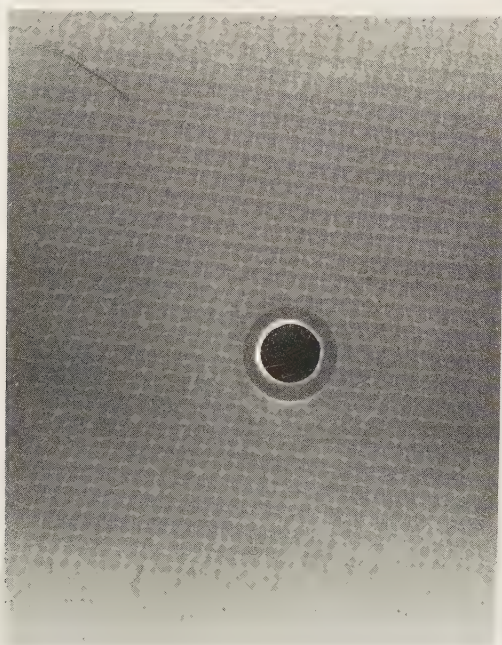
De tous les sels de cuivre qui permettent la formation de whiskers, c'est celui qui a le point de fusion le plus bas. On peut ainsi obtenir des réductions à 300°C ., température où il est relativement facile de protéger le microscope contre la chaleur. Nous n'avons pas employé directement du chlorure cuivreux car ce produit ne peut subsister à l'air libre et les manipulations auraient nécessité un montage expérimental beaucoup plus élaboré.

- Il s'est avéré très avantageux de travailler à partir de monocristaux d'halogénures pour étudier la formation de whiskers. Or, j'ai pu préparer facilement des monocristaux de $\text{Cu Cl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ de bonnes dimensions, alors que les autres halogénures n'en fournissaient que très difficilement. En particulier, la préparation de monocristaux de Cu Cl est très délicate et le prix d'achat de tels cristaux dans le commerce est très élevé.

Fig. III - 4^{bis}.



N° 1.



N° 2.

2 - Croissance filamenteuse à partir de monocristaux.

Le chlorure cuivrique commercial se présente sous la forme d'une poudre microcristalline. Les whiskers de cuivre poussent sur ces cristallites en cours de réduction.

J'ai cherché si on pouvait encore obtenir des whiskers de cuivre à partir de monocristaux plus gros. J'ai fabriqué des monocristaux de $\text{Cu Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ à partir de solutions aqueuse et alcoolique. Ces cristaux pouvaient avoir jusqu'à 1 cm. de long et quelques dixièmes de mm. de large et d'épaisseur. J'ai vérifié qu'il était possible d'obtenir des whiskers en les réduisant. Cette croissance présente des caractères particuliers:

- Sur un monocristal de chlorure, la densité de whiskers de cuivre est nettement moins élevée que sur une même quantité de produit commercial en poudre.
- Les whiskers se forment souvent sur l'un des sommets du cristal; leurs directions sont souvent parallèles aux arêtes (Fig. III- 9). Ceci est surprenant car il est probable qu'au moment où les whiskers se forment, le monocristal, après déshydratation et réduction partielle, a perdu son individualité cristalline. Nous avons comparé les diagrammes obtenus par la méthode de Laue direct pour un monocristal de $\text{Cu Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ avant la réduction et après avoir subi une réduction partielle à 300°C . puis un refroidissement sous hydrogène. Le second cliché montre que l'échantillon est devenu polycristallin. (Fig. III-4₁₅)

3 - Description de l'expérience.

3-1) Premier stade ou temps d'incubation.

Le cristal de $\text{Cu Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ passe du bleu au marron (Cu Cl_2 anhydre) aux environs de 100° mais conserve son individualité et sa forme. Quand la température approche 280 à 300°C , le cristal devient blanc. La phase blanchâtre est le chlorure cuivreux. Il se forme également des petits noyaux de couleur noire à la surface du cristal.

3-2) Second stade. Croissance rapide par la base.

Ces petits sites noirs ont une aire de quelques dizaines de μ^2 . Ensuite, très rapidement, le cristal se recouvre de whiskers très beaux. Pour si basse que soit la température de l'expérience, cette croissance dure très peu de temps.

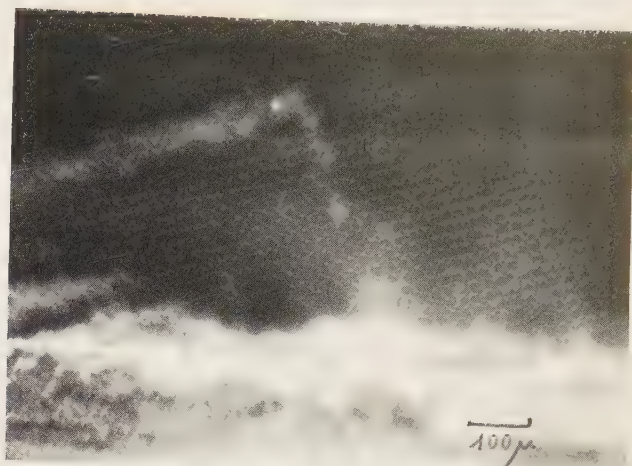
Une grande partie des whiskers qui apparaissent prend naissance sur l'emplacement des petits sites noirs qui sont eux-mêmes réduits à l'état de cuivre alors que le cristal alentour reste blanc. Pendant longtemps, je n'ai pu déterminer si la croissance de ces whiskers sans défauts avait lieu par addition de matière à la base ou au sommet du cristal, faute de posséder sur la trichite un repère qui permette d'en juger (Fig. III- 5). L'observation de whiskers coudés m'a permis d'établir qu'à ce stade de la réduction, la croissance a lieu par addition de matière à la base du cristal (Fig. III- 7)

3-3) Troisième stade. Croissance lente et croissance par le sommet.

Lorsque la réduction se poursuit, le cristal blanc est réduit complètement. Sa surface se métallise par plaques. Ensuite, il prend peu à peu la forme de "buissons" de cuivre, composés de plaquettes métalliques et de filaments non rectilignes poussant par le sommet. Pendant cette troisième phase de la réduction; la vitesse de croissance des whiskers "parfaits" diminue et s'annule parfois. Sur certains d'entre eux, seulement, une croissance par le sommet se greffe. On observe alors des whiskers bien rectilignes sur une petite longueur ayant des formes bizarres près de leur extrémité (Fig. III- 8) Ce type de croissance est certainement contrôlé par le rapport de sursaturation car il ne se produit qu'en fin de réaction et sur des sites où ce rapport doit être localement très élevé. On observe d'ailleurs, à ce stade, un dépôt de métal tout autour du cristal en cours de réduction.

Fig. III - 5

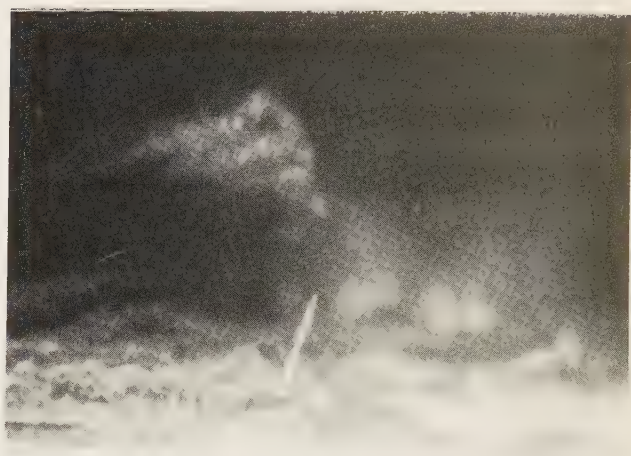
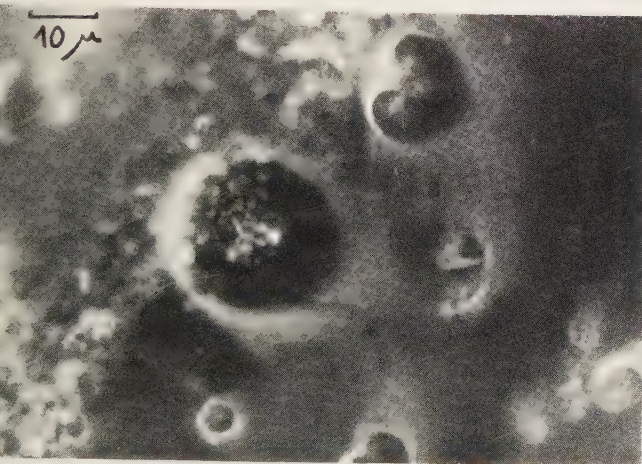
Croissance d'un whisker sans défaut.



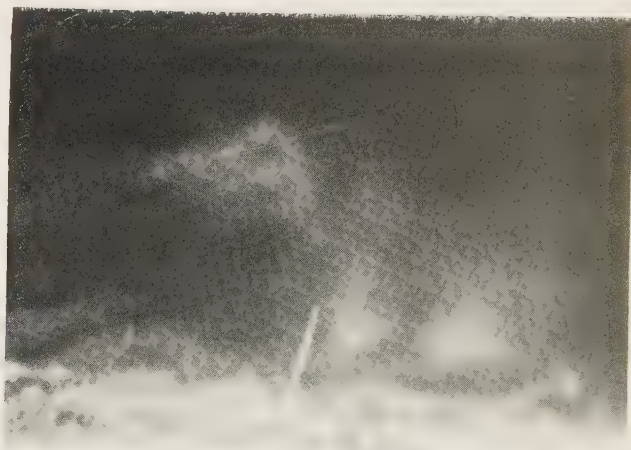
a

Fig. III - 6

Apparition de sites noirs.



b



c

3-4) Résumé.

Nous avons donc acquis les résultats qualitatifs suivants :

- à température inférieure au point de fusion de l'halogénure, la croissance des whiskers se fait selon deux processus distincts qui se succèdent au cours du temps :

a) Addition de matière à la base du cristal qui pousse. Ce mécanisme fournit des cristaux sans défauts apparents.

b) Addition de matière par l'extrémité libre du cristal. La cristallisation obtenue par cette voie semble beaucoup plus imparfaite.

Nous avons mis en évidence ces deux modes de croissance sans ambiguïté et nous en apportons la preuve photographique.

- les whiskers se forment sur des monocristaux d'halogénure en cours de réduction. Cette croissance présente des caractères bien reproductibles (temps d'incubation sensiblement constant, apparition des whiskers sur les mêmes régions du cristal) C'est pourquoi, dans la suite, la majorité des expériences sont réalisées à partir de monocristaux.

4 - Etude quantitative.

4-1) Hypothèse sur la nature des sites noirs. Influence de la pré-déshydratation du cristal.

L'apparition des sites noirs précède celle des whiskers à la surface des cristaux de Cu Cl . Leur composition chimique ainsi que leur structure cristalline sont inconnues. Une série de réductions effectuées dans le micro-four d'un microscope métallographique "Reichert" m'a permis d'observer à fort grossissement l'évolution au cours du temps de ces sites noirs et de vérifier qu'il se formait bien des whiskers à leur voisinage immédiat.

Ces expériences m'ont montré, en outre, que les sites noirs se forment lorsque le cristal se déshydrate (Fig. III- 6). Il y a de très fortes chances pour que ces sites soient des noyaux d'oxyde de cuivre Cu O noir, en accord avec les données chimiques fournies par Sabatier (55).

Pour vérifier cette hypothèse, j'ai étudié l'influence d'une pré-déshydratation du cristal sur la prolifération des sites noirs et des whiskers. Dans ce type d'expérience, un monocristal de chlorure cuivrique hydraté est mis au four comme pour une réduction classique et maintenu sous courant d'hydrogène. Mais, lorsque la température atteint 100°C , on bloque la régulation de façon à établir un palier thermique de durée variable. Sur les courbes, j'appelle "temps de déshydratation", τ , la durée de ce palier. Lorsque la déshydratation est terminée, on chauffe jusqu'à 300°C . où la réduction s'opère pendant deux heures.

Au début de l'expérience, on détermine la surface du monocristal visible dans le champ du microscope. Lorsque la température atteint 300°C , on effectue au microscope le comptage de tous les sites noirs visibles sur le monocristal. En fin d'expérience, on effectue le comptage de tous les whiskers visibles sur le cristal. Dans tous les cas possibles (c'est-à-dire pour les whiskers situés dans une direction normale à l'axe optique du microscope) la longueur de chaque whisker est mesurée à l'aide d'un micromètre oculaire.

Les résultats (Fig. III-10) montrent la décroissance du nombre de sites noirs par mm^2 . en fonction du temps de déshydratation et la décroissance simultanée du nombre de whiskers par mm^2 . Lorsque τ est supérieur à une heure, on observe une sorte de saturation. Un traitement prolongé à 100°C n'est sans doute pas suffisant pour extraire du cristal la totalité de son eau de constitution et cela explique l'existence du double palier.

Après la fin du traitement de déshydratation, le temps

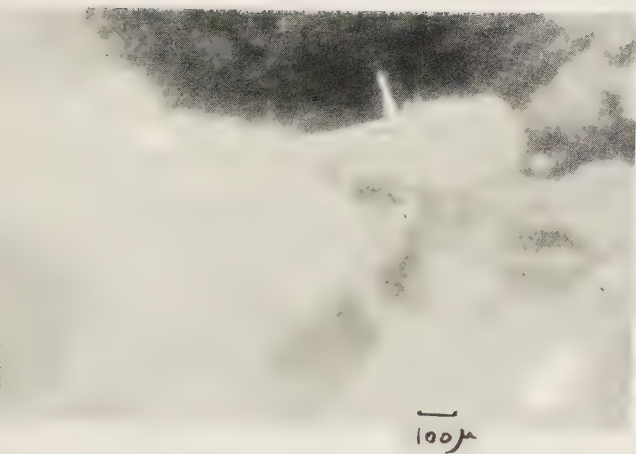
Croissance d'un whisker de Cuivre par addition de matière à sa base.



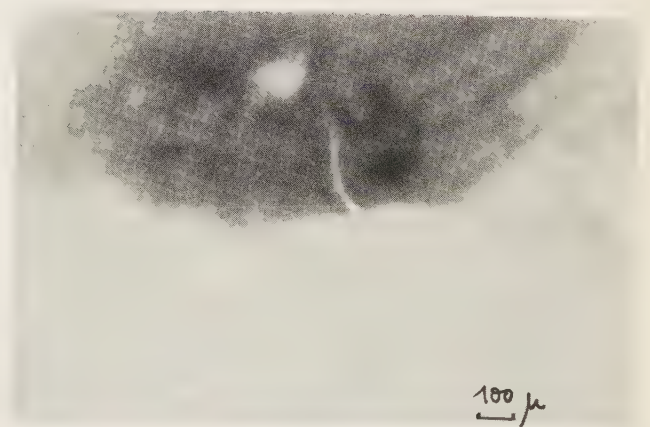
a



c



b



d

"d'incubation" (*), θ , est toujours sensiblement constant. De même, dans les réductions effectuées sans pré-déshydratation le temps d'incubation est constant à température donnée et pour un produit de départ toujours le même. Il est donc devenu possible, au début d'une réduction, de prédire à quelques minutes près le moment où débutera la croissance filamentaire.

En conclusion, la présence d'eau dans le monocristal d'halogénure a une influence certaine sur le nombre de sites noirs créés, ce qui conduit à penser que ces sites sont des noyaux d'oxyde de cuivre.

Une étude effectuée sur d'autres halogénures montrera que si la présence d'eau active la croissance des whiskers, elle n'est cependant pas un facteur indispensable.

4-2) Mesure des vitesses de croissance.

La vitesse de croissance se déduit des mesures de longueur effectuées sur les séries de clichés pris pendant la croissance d'un whisker. Il est pratiquement impossible, à cause de ses mouvements désordonnés, de suivre la croissance d'un même échantillon pendant un temps très long.

L'ensemble des premières courbes de croissance obtenues à 300°C a été porté sur le même graphique (Fig. III-13). Elles se présentent sous forme de fragments correspondant à des observations d'une durée moyenne inférieure à une heure. Certains fragments portent la lettre B. Cela signifie que la croissance a lieu par la base.

En ce qui concerne les autres portions de courbes, le mode de croissance est indéterminé (bien qu'il y ait tout lieu de penser que le cristal pousse aussi par la base, car toutes ces observations ont été faites au début des réductions).

(*) Le "temps d'incubation", θ , est le laps de temps qui s'écoule entre le début de l'expérience et l'instant où la croissance des whiskers commence.

L'origine des temps est prise à l'instant où l'on commence à chauffer le cristal. Il faut remarquer, sur ce graphique, que les vitesses de croissance (c'est-à-dire les pentes de chaque droite élémentaire) diminuent au cours du temps. On peut, grossièrement, séparer ces courbes en deux groupes distincts correspondant à des vitesses moyennes différentes (tableau 1) ("I" désigne, dans le tableau, un mode de croissance indéterminé)

Nature de la croissance (et groupe)	Vitesse moyenne de croissance	Nature de la croissance (et groupe)	Vitesse moyenne de croissance
B (1)	0,65 μ/s	I (2)	0,006 μ/s
I (1)	0,90 μ/s	I (2)	0,0065 μ/s
I (1)	0,90 μ/s	I (2)	0,007 μ/s
I (1)	0,17 μ/s	I (2)	0,0045 μ/s
I (2)	0,016 μ/s	I (2)	0,004 μ/s
I (2)	0,012 μ/s	B (2)	0,003 μ/s
I (2)	0,006 μ/s	O (2)	(observation 2 heures)
I (2)	0,008 μ/s	B (2)	0,004 μ/s
I (2)	0,0075 μ/s	B (2)	0,0045 μ/s

Quelques whiskers, restés visibles dans le champ du microscope pendant un temps plus long, ont permis de tracer des courbes de croissance plus complètes (Fig. III-14)

De ces courbes, on peut déduire :

- a) La croissance présente d'abord une première phase très rapide (dont la durée à 300°C n'excède pas 2 minutes); les vitesses de croissance sont de l'ordre du micron/seconde.

Fig. III - 8. Dépôt de Cuivre sur l'extrémité d'un whisker.

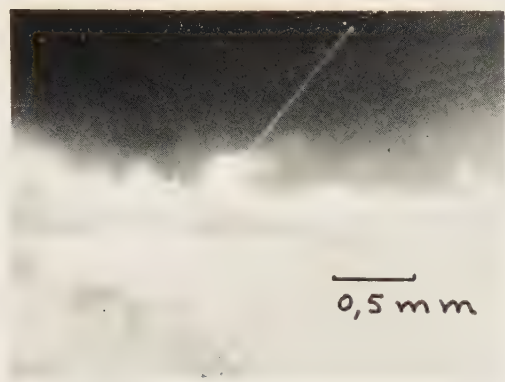
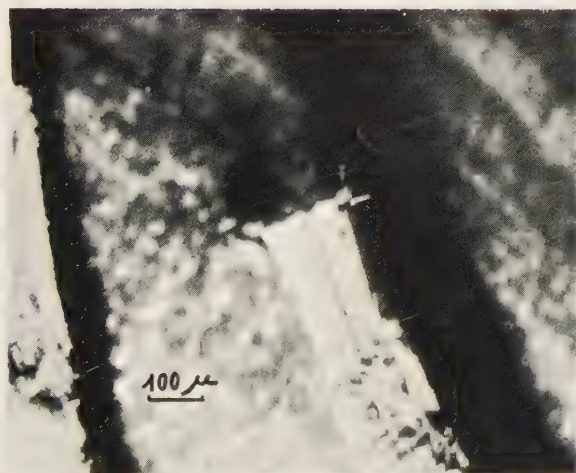


Fig. III - 9. Croissance de whiskers de Cuivre sur des monocristaux de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en cours de réduction.



- b) La seconde phase se produit avec une vitesse beaucoup plus lente; les valeurs expérimentales varient entre 0 et $0,01 \mu/s$.

Y) Autres halogénures.

L'étude qualitative de la croissance de whiskers de cuivre à partir de Br Cu en fonction de la température a conduit à des résultats analogues à ceux obtenus avec $\text{Cu Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

lorsque la température atteint le point de fusion du sel, la croissance par le sommet semble prépondérante.

Divers halogénures ont été utilisés pour contrôler l'influence de la pré-deshydratation sur la formation de whiskers. Les résultats sont contenus dans le tableau ci-dessous (tableau 2) et conduisent à la conclusion énoncée au paragraphe (B, β , 4-1)

Halogénure	Nature	Durée de pré-déshydratation	Température de réduction	Croissance de whiskers
Cu Br	Poudre comprimée	7 H.	450°C	non
Cu Br	Poudre divisée	24 H.	450°C	oui
$\text{Cu Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Mono-cristal	5 H.	300°C	minimale
$\text{Cu Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Poudre	18 H.	300°C	oui
Cu I	Poudre	7 H.	550°C	oui

C - DISCUSSION.

Les résultats acquis au cours de ce chapitre ont montré que les deux modes de croissance :

- addition de matière par la base
- addition de matière par le sommet

peuvent exister ensemble dans une même réduction.

Même à une température bien inférieure au point de fusion de l'halogénure, la croissance par le sommet a lieu lorsque la réaction est assez avancée pour que les cristaux d'halogénures soient détruits. Je n'ai pas cherché à mesurer les vitesses de croissance des cristaux formés par ce mécanisme car leurs formes irrégulières rendaient imprécise toute mesure.

En ce qui concerne la croissance des whiskers par addition de matière à la base, deux questions se posent :

- par quel processus une provision suffisante d'atomes ou d'ions métalliques est-elle amenée à la base du whisker ?
- quel est le mécanisme microscopique responsable de la forme filamentaire du cristal qui pousse ?

Les réponses à la seconde question restent dans le domaine des hypothèses. En ce qui concerne la première question, l'expérience montre que la région du cristal qui est réduite la première est celle qui se trouve en amont dans le courant d'hydrogène et, dans la majorité des cas, les premiers whiskers apparaissent sur l'extrémité située en aval. Il semblerait donc qu'une migration de cuivre se produise. Ceci est d'ailleurs en accord avec les résultats expérimentaux de C. Wagner dans l'étude de la réduction des sulfures (35) et avec le modèle proposé par Mott pour expliquer la réduction des oxydes et des sels ioniques.

Ce modèle suppose qu'une première couche superficielle de sel est réduite, ce qui fournit un excès d'ions métalliques interstitiels dans le cristal et d'électrons dans la bande de conduction.

Influence du temps τ de déshydratation du cristal de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

DENSITE DE POPULATION
(mm^{-2})

—— WHISKERS
- - - SITES NOIRS

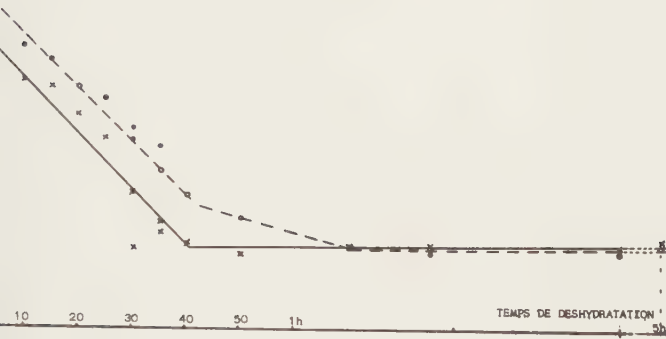


Fig. III - 10.

τ

θ = TEMPS D'INCUBATION
 τ = TEMPS DE PRE-DESHYDRATATION

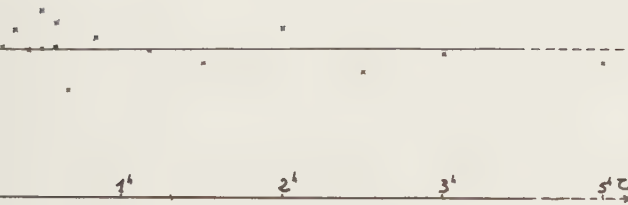


Fig. III - 12.

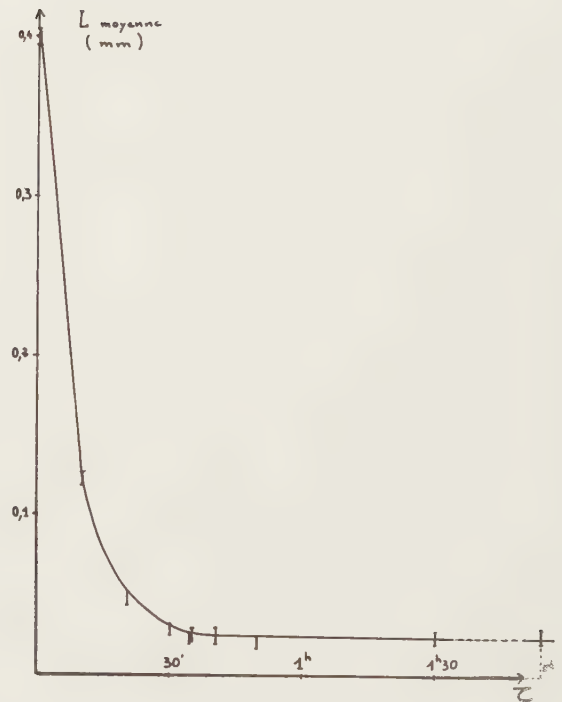


Fig. III - 11.

Courbes de croissance de whiskers de Cuivre.

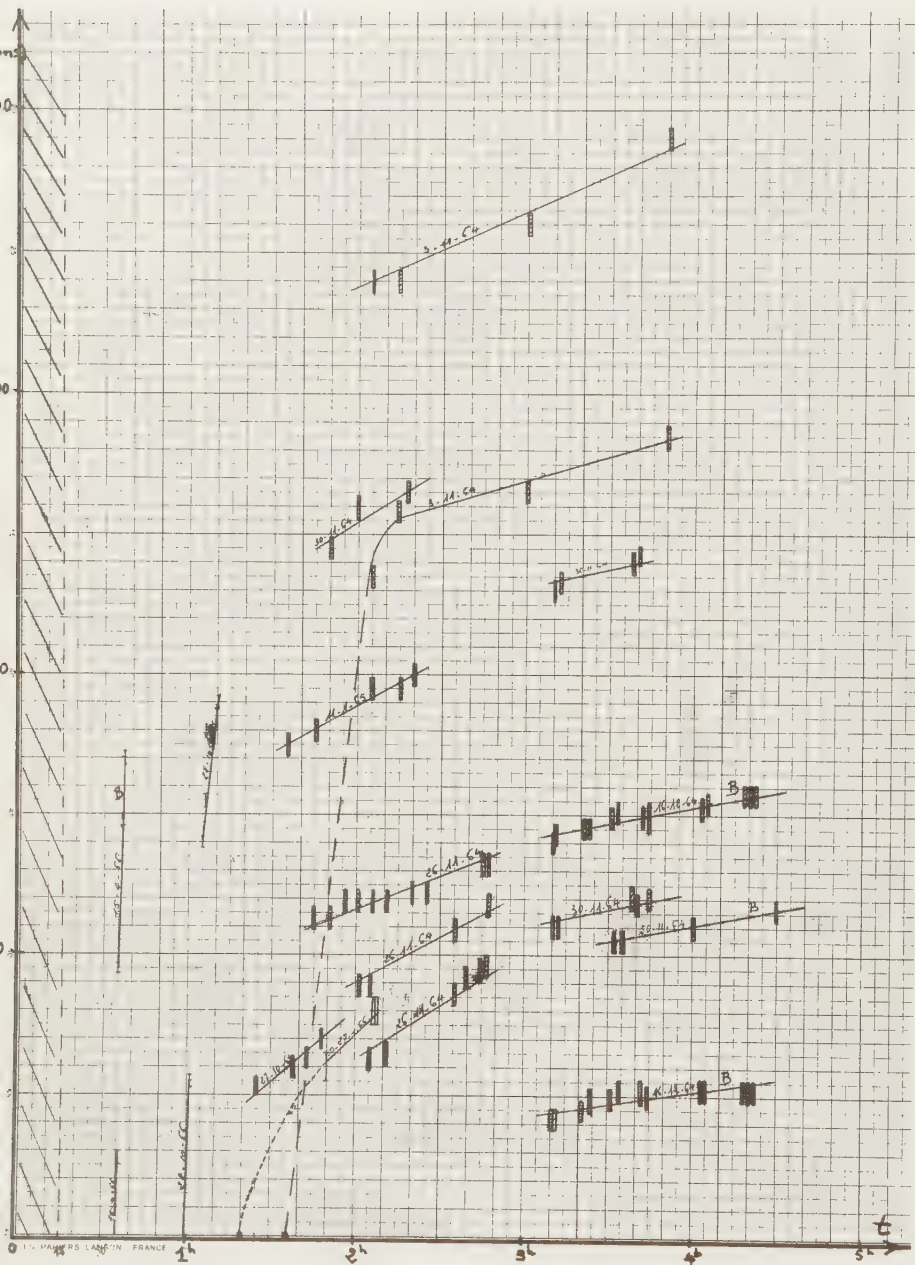
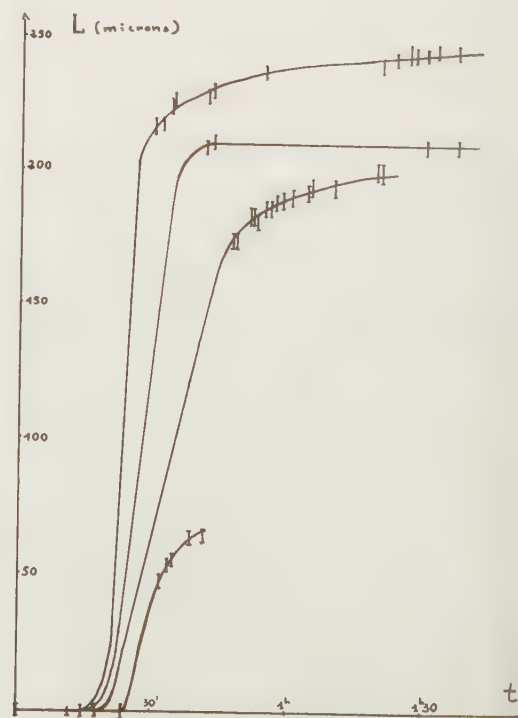


Fig. III - 13.



Ces interstitiels migrent dans le sens du gradient de concentration des ions métalliques en excès et tendent à se fixer sur les noyaux métalliques déjà formés. Cette hypothèse est d'autant plus probable que le cristal étudié est un halogénure de cuivre qui, comme les halogénures d'argent présente une conductivité ionique anormalement élevée lorsqu'il est chauffé au voisinage de son point de fusion (57) si bien que " la distinction entre interstitiels et ions du réseau n'a plus de sens".

Malheureusement, l'expérience ne peut encore nous fournir de données quantitatives nécessaires pour discuter la validité de cette hypothèse.

CHAPITRE IV

ACTIVATION DE LA CROISSANCE DES WHISKERS

Je résumerai ici deux séries d'expériences qui, pour n'être que des préliminaires, montrent cependant qu'il est possible d'accélérer la croissance des whiskers métalliques sur un monocristal d'halogénure, ou d'augmenter leur densité de population.

Ces expériences sont motivées par deux raisons distinctes.

- 1° - Nous avons vu que l'emploi de monocristaux de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ permettait d'obtenir des résultats assez reproductibles (ce qui est très rare dans l'étude de la croissance des whiskers). Il est donc naturel de rechercher l'influence possible, sur la germination des whiskers, du traitement antérieur subi par le cristal de chlorure. C'est ainsi que nous avons étudié l'effet sur la formation des whiskers d'une très forte irradiation aux rayons X du cristal de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Il est a priori possible d'effectuer un grand nombre d'expériences analogues (étude de l'influence d'une déformation plastique préalable, d'une irradiation aux neutrons, etc...) qui pourraient donner des renseignements sur le ou les types de défauts actifs.
- 2° - Les conclusions du chapitre précédent conduisent à penser qu'un cristal d'halogénure en cours de réduction contient un grand nombre d'ions métalliques interstitiels, qui peuvent migrer dans la direction du gradient de concentration et contribuer à la formation des whiskers. Si on applique un champ électrique, ces ions se déplaceront vers la cathode, et les paramètres caractéristiques de la croissance filamenteuse (période d'incubation, densité de population, longueur moyenne des whiskers) pourront être modifiés.

A - INFLUENCE D'UNE IRRADIATION PREALABLE AUX RAYONS X.

Les cristaux de $\text{Cu Cl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ utilisés proviennent tous de la même source. Ils ont été obtenus au laboratoire, par évaporation, à partir d'une solution alcoolique.

L'irradiation a été réalisée sous 40 kV, 5 mA, par le rayonnement du Molybdène, pendant une durée de 20 heures à température ambiante.

A partir de ces cristaux irradiés, des réductions ont été réalisées, dans le four à fenêtre dans les conditions suivantes :

- Température 300°C.
- Durée totale de la réduction : 3 heures
- Débit d'hydrogène constant.

Comme dans les expériences du chapitre III, on détermine dans chaque cas le temps qui précède l'apparition de whiskers, ou période d'incubation, le nombre des whiskers par unité de surface, et leur longueur moyenne. Les résultats sont consignés dans le tableau N°1.

Les paramètres mesurés sont reproductibles à des fluctuations près ; c'est pourquoi j'ai effectué une série de réductions de "référence", toutes identiques entre elles, et réalisées dans des conditions analogues à celles décrites ci-dessus, sur des cristaux de même provenance et de mêmes dimensions, mais non irradiés. Les résultats se trouvent dans le tableau N°2.

L'irradiation semble donc favoriser la formation des germes de whiskers.

Une interprétation de ce phénomène ne peut être donnée tant qu'une étude approfondie de la croissance des whiskers sur cristaux irradiés n'a pas été réalisée. En particulier, il sera nécessaire de pratiquer des irradiations sous vide, de faire varier leur durée, et surtout d'utiliser un cristal d'halogénure non hydraté. (Cu Cl par exemple).

TABLEAUX N° 1,2,3 (IV)

TABLEAU N°1		CROISSANCE DE WHISKERS DE CUIVRE SUR MONOCRISTAUX DE $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. IRRADIES AUX RAYONS X .		
	Densité de population (mm^{-2})	Longueur moyenne (mm.)	Période d'incubation	Observations
	16,0	0,25	50 '	A la fin des expériences, les cristaux de chlorure sont presque entièrement détruits.
	18,0	0,23	55 '	
	16,8	0,23	55 '	
		0,20	40 '	

TABLEAU N°2		CROISSANCE DE WHISKERS DE CUIVRE SUR MONOCRISTAUX DE $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. (Réductions de référence)		
	Densité de population (mm^{-2})	Longueur moyenne (mm.)	Période d'incubation	Observations
	9,9	0,40	1 h 05 '	A la fin des expériences les cristaux conservent encore leur forme.
	15,0	0,30	1 h 15 '	
	11,5	0,39	1 h 10 '	
	9,0	0,39	55 '	

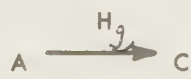
TABLEAU N°3		CROISSANCE DE WHISKERS DE CUIVRE SUR MONOCRISTAUX DE $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ SOUMIS A UN CHAMP ELECTRIQUE.		
d. d. p (V)	Densité de population (mm^{-2})	Longueur moyenne (mm.)	Période d'incubation	Observations
10	7,3	1,04		Disposition 
10			55 '	
10	13,5	0,70	1 h 00	
10	15,5	0,50	55 '	Cristal transversal
16	8,0	0,70	30 '	Disposition 

TABLEAU N°4

CROISSANCE DE WHISKERS DE CUIVRE SUR MONOCRISTAUX DE Cu Cl
Réductions de référence.

d.d.p (V)	Durée	Provenance	Densité de population (mm ⁻²)	Longueur moyenne. (mm)	Période d'incubation.	Observations.
0	3. H	A	0,09	0,10	2 h 55'	
"	"	A	0,12	0,35	2 h 10'	
"	"	A	0,18	0,30	2 h 05'	
"	"	A	0,23	0,30	1 h 00'	
"	"	B	0,20	0,12	1 h 18'	
"	"	B	0,30	0,25	1 h 08'	Polycristal à grands domaines
						Début d'oxydation
"	"	B	0,09	0,15	2 h 15'	Polycristal à grands domaines
"	"	B	0,03	0,35	1 h 45'	Polycristal à grands domaines

TABLEAU N°5

CROISSANCE DE WHISKERS DE CUIVRE SUR MONOCRISTAUX DE Cu Cl
SOUJES A UN CHAMP ELECTRIQUE.

IO	3. H	A	0,55	0,80	40'	Disposition
						A $\xrightarrow{H \downarrow}$ C
10	3. H	A	0,59	0,60	30'	"
"	"	A	1,35	0,65	25'	"
"	"	A	0,65	0,60	45'	"
"	"	A			45'	"
"	"	B			43'	"
"	"	A	1,40	0,50	26'	Polarité inversée
						C $\xrightarrow{H \downarrow}$ A
"	"	A	0,80	0,40	30'	"

A - Cristaux du commerce.

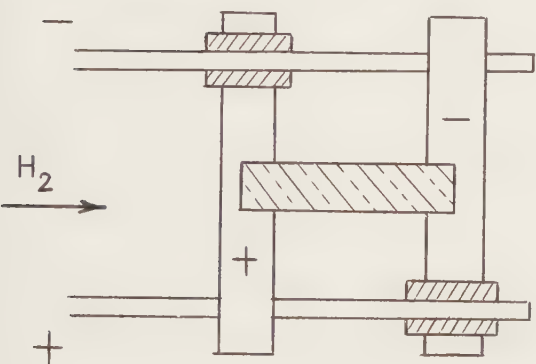
B - Cristaux aimablement fournis par le Laboratoire du Professeur NIKITINE. (+)

(+) Je tiens à remercier ici Monsieur le Professeur NIKITINE ainsi que Monsieur SCHWAB., du Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du corps solide de l'Institut de Physique de Strasbourg.

B - CROISSANCE FILAMENTAIRE ASSISTEE PAR UN CHAMP ELECTRIQUE.

Nous avons étudié les modifications dans les conditions de croissance des whiskers lorsqu'on applique une différence de potentiel entre les deux extrémités du cristal d'halogénure.

L'expérience est réalisée dans le four à fenêtre. Deux tiges parallèles d'acier inoxydable servent à amener le courant et supportent le porte-cristal (cf. dessin ci-dessous). Le cristal a le plus souvent la forme d'un parallépipède. Chacune de ses extrémités repose sur une électrode.



Ce mode de fixation ne donne pas d'excellents contacts électriques mais évite d'exercer des contraintes. La tension appliquée est de 10 V. La distance entre les électrodes est de 5 mm. Dans ces conditions, il se produit toujours un transport électrolytique direct de cuivre vers la cathode.

Ce transport est peu important tant que la tension ne dépasse pas 20 V. (+) et ne gêne pas les observations puisqu'il se produit sous le cristal.

(+) - Lorsque la différence de potentiel est plus élevée, il arrive qu'on observe à la cathode une extrusion de métal très rapide. Au début de véritables whiskers en sortent suivis par des filaments plus gros, puis par du cuivre informe. Le phénomène dure de deux à trois minutes. Des observations un peu analogues ont été réalisées par Tubandt & Eggert (58), dans l'étude de la conduction électrolytique de cristaux ioniques. Ils rapportent que le métal ne se dépose pas en surface à la cathode, mais sous forme de dendrites à l'intérieur du cristal d'halogénure.

α) Etude de la croissance sur monocristaux de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

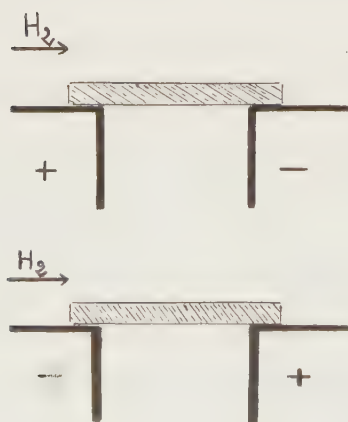
Toutes les expériences ont été réalisées à 300°C ., comme précédemment et sur des cristaux de même provenance, si bien que les réductions de références effectuées dans l'étude de l'irradiation sont encore valables dans le cas présent.

Lorsqu'on applique entre les deux extrémités du cristal une différence de potentiel de 10 V., on obtient les résultats contenus dans le tableau N°3.

Lorsqu'on compare les données des tableaux N°2 et N°3, on remarque que les valeurs de la densité de population sont très dispersées dans les deux cas ; le champ électrique ne semble pas avoir d'action sur ce paramètre. De même, les valeurs de la période d'incubation paraissent peu modifiées. Seule, la longueur moyenne des whiskers augmente presque d'un facteur deux sous l'influence du champ.

Au contraire (tableau N°1), l'irradiation préalable a pour effet d'augmenter le nombre des whiskers par mm^2 . En revanche, les whiskers formés sur cristal irradié sont en moyenne plus petits.

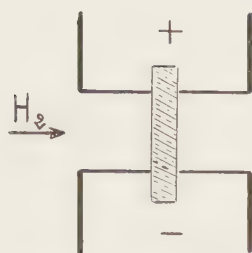
Considérons maintenant les régions du cristal où la croissance des whiskers s'effectue préférentiellement :



1° - Lorsque le cristal est placé longitudinalement dans le courant d'hydrogène, l'électrode négative placée en aval (Fig. ci-contre), on observe un nombre maximum de whiskers par mm^2 sur la région cathodique.

2° - Lorsqu'on inverse la polarité la densité de whiskers est sensiblement uniforme sur tout le cristal. (Fig. ci-contre).

3° - Si le cristal de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est placé transversalement dans le courant d'hydrogène, la croissance débute sur la



région anodique. On observe ensuite une majorité de whiskers sur la cathode. (Fig. ci-contre).

Ces observations ne sont pas opposées à l'hypothèse de la migration d'interstitiels de cuivre. Dans le cas où la croissance est maximale sur la région cathodique, le gradient de concentration et le champ électrique ont même sens.

(3) Croissance sur monocristaux de Cu Cl.

Nous avons réalisé les mêmes expériences sur des monocristaux de Cu Cl, cristaux cubiques, non hydratés, qui donnent lieu à une réaction simple :



Ces cristaux ont été constamment manipulés à l'abri de l'air. Les résultats des réductions de référence sont donnés dans le tableau N°4.

Contrairement au cas de $\text{Cu Cl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$, nous n'observons pas une formation systématique des whiskers sur l'extrémité du cristal située en aval dans le courant d'hydrogène.

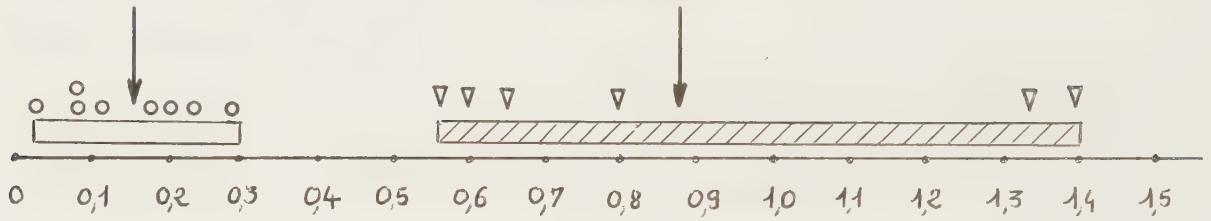
Nous observons une densité de population beaucoup plus faible que dans le cas de $\text{Cu Cl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$, ce qui est normal puisque le cristal de Cu Cl subit moins de transformations préalables et doit donc comporter moins de défauts.

Après réduction de trois heures et refroidissement, le cristal de Cu Cl est encore monocristallin dans la plupart des cas. Nous l'avons vérifié par des séries de diagrammes de Laue, et par une étude au microscope électronique.

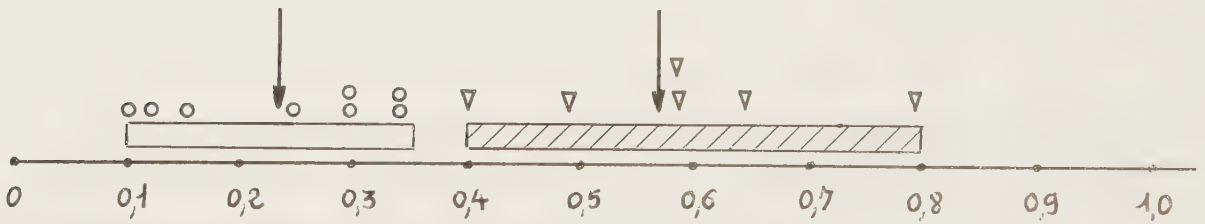
Lorsqu'on applique une différence de potentiel entre les deux extrémités du cristal de Cu Cl on constate :

Fig. IV - 1

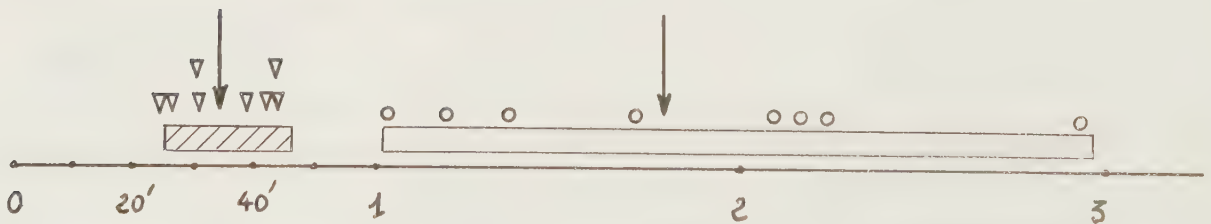
Densité de population. (mm^{-2})



Longueur moyenne. (mm.)



Periode d'incubation. (heures)



 Croissance assistée par un champ électrique.

 Croissance normale.

 Position du centre de gravité de chaque ensemble de points.

- une diminution très nette de la période d'incubation
- une augmentation de la longueur moyenne des whiskers,

les résultats sont contenus dans le tableau N° 5.

La figure (IV-1) permet de comparer les données expérimentales pour Cu Cl, avec et sans champ électrique.

Le fait d'inverser la polarité modifie peu de chose aux paramètres mesurés. Dans chaque cas, il semble que les whiskers apparaissent plutôt sur la région anodique.

C - CONCLUSION .

Un grand nombre d'expériences est encore nécessaire avant de connaître tous les aspects du phénomène de croissance filamenteuse, et tous les facteurs qui influent sur lui.

Toutefois, nous avons déjà montré que :

- le nombre des germes de whiskers augmente lorsque le cristal de chlorure a été soumis à une pré irradiation aux rayons X.
 - la longueur moyenne des whiskers augmente lorsque le cristal d'halogénure, pendant la réduction, est soumis à un champ électrique.
 - le champ électrique a aussi pour effet, dans le cas de Cu Cl, de diminuer la période d'incubation.
-

CHAPITRE V.

ETUDE DE LA STRUCTURE DES WHISKERS

EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE.

La teneur en défauts des trichites métalliques de diamètre inférieur à 5μ est inconnue (+). L'étude suivante s'applique à des whiskers de fer et de cuivre d'épaisseur comprise entre $1000\text{ \AA}$ et 5μ , obtenus, comme il est décrit au chapitre III, par réduction d'halogénure solide. Dans ces conditions, les whiskers sans défauts apparents poussent par la base et il est important de savoir s'ils contiennent ou non des dislocations.

Après une description rapide de mes premières expériences (A) je décris une méthode nouvelle (B) permettant de détecter indirectement la présence d'une dislocation axiale ayant une composante vis non nulle. J'applique cette méthode aux whiskers de fer et de cuivre ainsi qu'à des "proper-whiskers" d'étain.

Un certain nombre de grilles supportant des whiskers de fer et de cuivre ont été envoyées au Laboratoire d'Optique Electronique de la Faculté des Sciences de Toulouse, pour rechercher la présence de dislocations en transmission à 1000 kV . (++).

J'analyse (C) les résultats obtenus qui montrent soit des petits whiskers exempts de dislocations soit des whiskers encore trop épais pour être transparents sous cette tension.

-
- (+) - Des études par transmission au microscope électronique ont cependant été faites sur des trichites de silicium (40) de très petites dimensions (épaisseur $< 1000\text{ \AA}$) et des trichites de zinc (41) produites par condensation de vapeur.
- (+) - Je tiens à remercier ici les membres du Laboratoire d'Optique Electronique qui ont réalisé cette expérience.

Les contours d'extinction que présentent néanmoins ces whiskers épais sont utilisés pour un calcul approché de la distance d'extinction ξ_g .

Enfin (D) certains whiskers déformés par flexion présentent des contours d'extinction de forme particulière .

A - PREMIERES EXPERIENCES.

Dès les premières images obtenues, j'ai pu me rendre compte de l'opacité totale de ces cristaux lorsqu'on opère en transmission. Ce n'est pas étonnant puisque leur diamètre est compris entre 1000 Å et 5 μ environ, ce qui est supérieur à l'épaisseur maximum de transparence pour le fer et le cuivre à 100 kV.

De même, les diagrammes de diffraction formés sur l'écran fluorescent du microscope étaient souvent totalement obscurs. Quelques fois seulement, un ou deux spots de diffraction étaient visibles à l'oeil nu. Quelques photos prises malgré cette apparente obscurité m'ont montré quelques lignes très peu contrastées, que j'ai pu identifier comme étant des lignes de Kikuchi. Par la suite, j'ai obtenu de très beaux diagrammes de Kikuchi en utilisant des plaques très sensibles exposées pendant un temps très long (supérieur à 15 secondes). La plupart des whiskers étudiés au microscope électronique m'ont fourni de tels diagrammes. Pour les whiskers les plus épais, il semble que ce soient les bords du cristal, moins épais que le centre, qui diffractent (+)

(+) Mes photos de diffraction sont souvent surexposées ou sous-exposées. Ce défaut est dû au manque de lumière sur l'écran, si bien que la limite de sensibilité de la cellule photoélectrique du microscope est largement dépassée. Les temps de pose sont choisis arbitrairement et ne sont pas toujours excellents.

Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par la photo N°1 (Fig.V-3) sur laquelle apparait nettement "l'ombre" du whisker. Le centre du cliché est dédoublé ; le faisceau direct produit deux taches brillantes de part et d'autre de cette "ombre". Ce cliché a été obtenu au grand microscope de Toulouse, sous une tension de 1000 kV. Sous cette tension, la partie centrale des whiskers de fer de diamètre supérieur à 1μ est encore très opaque ; il n'est pas possible de rechercher directement la présence de dislocations.

Montage des échantillons.

J'ai employé successivement différentes méthodes pour monter les échantillons sur le porte-objet du goniomètre du microscope JEM 6A.

La méthode décrite ci-dessous est extrêmement simple et fournit 100 % de réussite puisqu'elle évite absolument toutes les manipulations. Au lieu de préparer les whiskers, de les défaire de leur support, de les fixer sur une grille de microscope, on obtient directement la croissance des whiskers sur les grilles. (Fig.V-3, photo N°2)

Avant la réduction, on place des grilles dans la nacelle. Sur chaque grille on place de très petits cristaux d'halogénure ($\text{Cu Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Fe Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Une réduction prolongée fournit des whiskers sur les grilles tandis que les cristallites, entièrement réduits, disparaissent.

Ainsi, les qualités et la perfection cristalline des trichites ont été préservées lors de leur examen en microscopie électronique par transmission.

Toutes les expériences en microscopie électronique classique ont été réalisées à 100kV., avec le second condenseur focalisé ; en image, pour améliorer le contraste, le plus fin des diaphragmes d'objectif a été utilisé. Dans tous les cas, j'ai étudié les échantillons très peu de temps après leur introduction dans la colonne, de façon à réduire au maximum la contamination.

B - METHODE INDIRECTE DE RECHERCHE DE LA DISLOCATION AXIALE.

Si un whisker, formé par voie chimique a poussé selon le mécanisme de Sears et Brenner, il devrait contenir une dislocation axiale ayant une composante vis b non nulle. Si cette dislocation existe, le réseau cristallin se déforme et doit présenter une torsion externe produite par les forces exercées sur les surfaces libres de l'extrémité du cristal par le champ de contrainte entourant la dislocation. Cette torsion, calculée par Eshelby (dans le cas d'un cylindre de révolution isotrope de rayon R), a pour angle par unité de longueur :

$$\alpha = \frac{k \cdot |\vec{b}|}{\pi R^2}$$

Le fait d'obtenir de beaux diagrammes de Kikuchi sur la plupart des whiskers étudiés m'a conduit à utiliser cette propriété pour rechercher la présence éventuelle d'une dislocation. La méthode décrite ci-dessous m'a aussi été suggérée par celle développée par G. Thomas et al. (59), pour déterminer l'orientation exacte d'une lame mince, ou pour étalonner avec précision les déplacements angulaires des porte-objets inclinables.

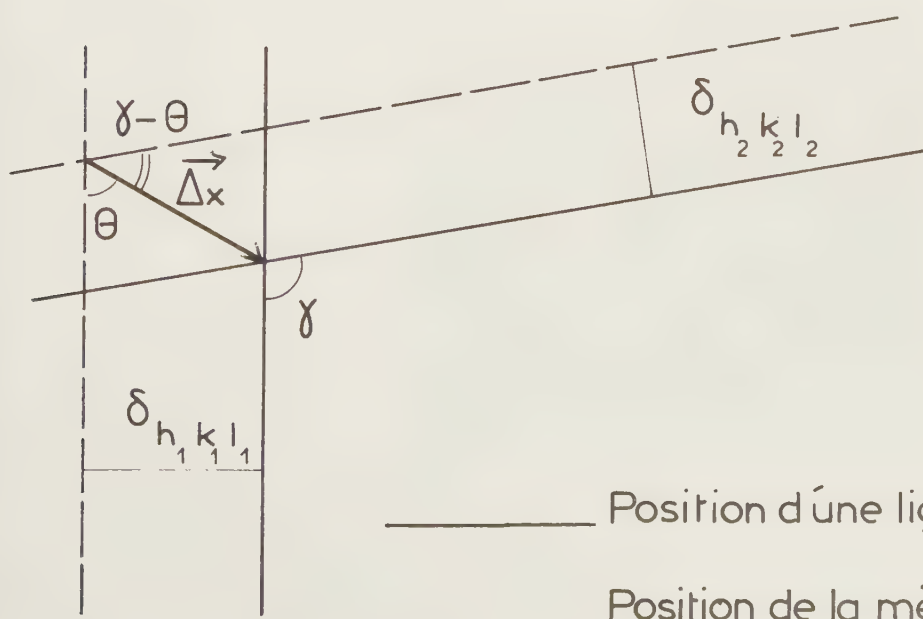
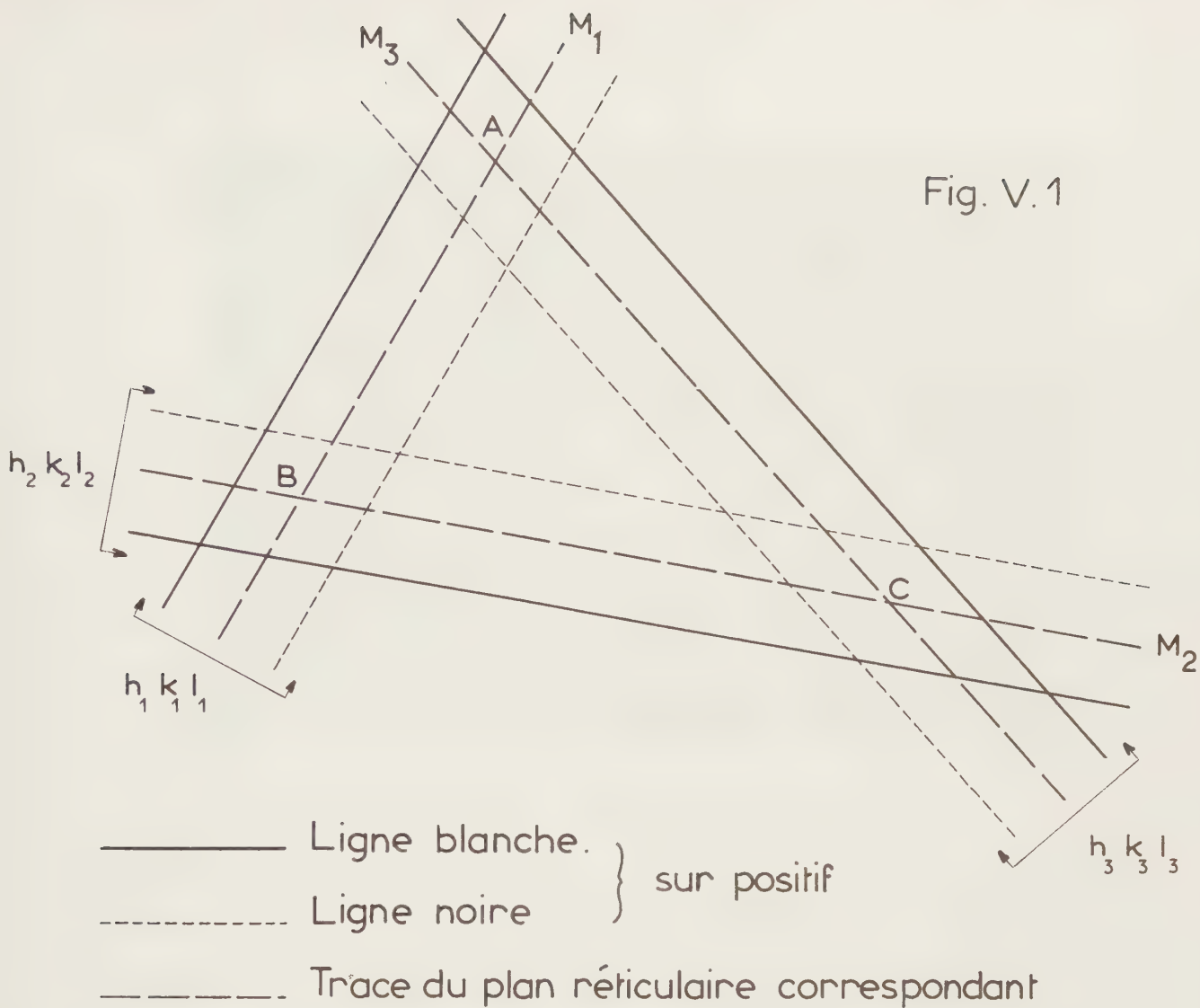
α) Description de la méthode.

Les lignes de Kikuchi apparaissent dans des diagrammes de diffraction d'électrons sur des cristaux épais, et leur formation est attribuée aux réflexions de Bragg des électrons diffusés inélastiquement.

1 - Orientation de l'échantillon.

D'un diagramme de Kikuchi, on peut déduire précisément l'orientation du cristal. Cette détermination peut s'effectuer de deux façons.

1-1) - La coïncidence entre une ligne claire et le spot de Bragg correspondant indique que la condition de Bragg est exactement remplie. La famille de plans réticulaires considérée fait exactement l'angle de Bragg avec le faisceau incident.



Si la ligne blanche et le spot de Bragg ne coïncident pas et sont séparés par une petite distance ξ , la condition de Bragg n'est pas exactement remplie. L'écart angulaire correspondant est $\beta = |\xi|/L$ qu'on peut aisément mesurer. (ξ se mesure sur la plaque photo, L est la distance parcourue par les électrons entre le cristal et la plaque). L'erreur sur β est donc celle commise sur la mesure de ξ , qui peut être très petite si l'on use d'enregistrements microphotométriques.

Si l'on connaît l'angle exact entre trois directions indépendantes du cristal et le faisceau incident, on pourra placer avec précision sur la projection stéréographique le point correspondant à la direction du faisceau incident dans le cristal, et même lui affecter des indices. Cette orientation est faite avec une précision de l'ordre de 1/10 ème. de degré.

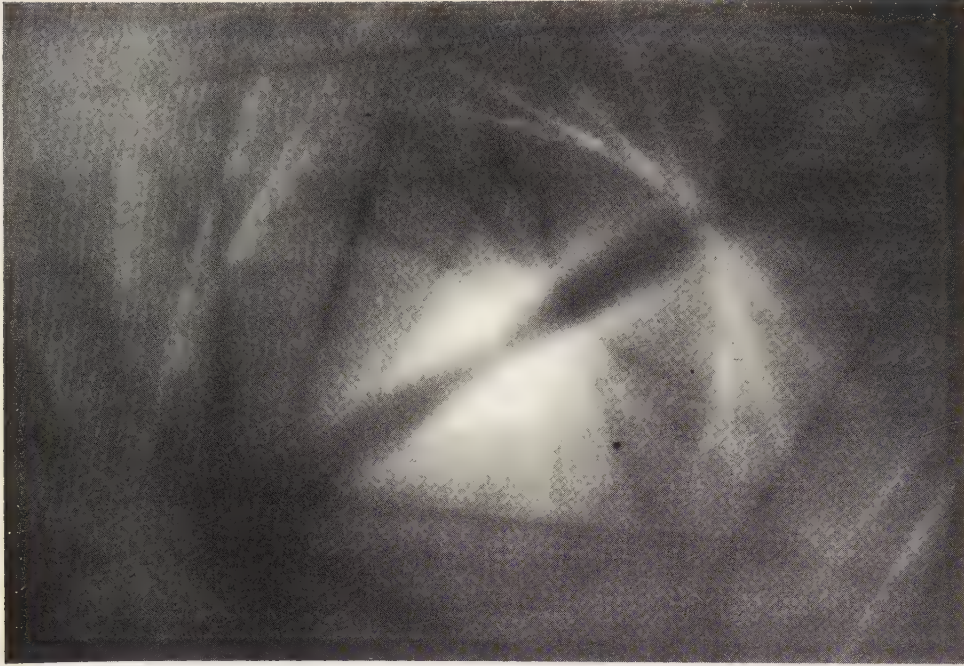
1-2) - Si trois paires indépendantes de lignes blanches et noires apparaissent sur la plaque, on cherche tout d'abord les indices des plans correspondants. Ensuite, ~~on trace~~ les lignes M, M', M'' (Fig. V-1) parallèles à chaque paire, et situées en leur milieu. Chaque ligne M constitue l'intersection du plan réticulaire avec la plaque photo.

Les points d'intersection A, B, C , des trois lignes M correspondent aux axes de zones des plans qui se coupent. On peut donc trouver leurs indices. On possède ainsi trois pôles indépendants et, sur la plaque on peut déterminer leur écart angulaire avec le faisceau incident, ce qui permet de reconstruire le réseau réciproque de l'échantillon.

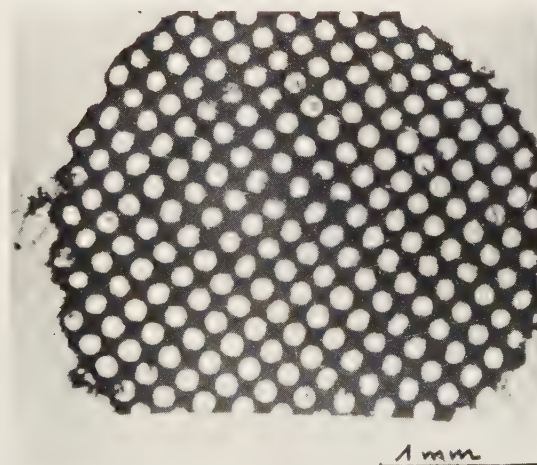
2 - Mesure de la torsion du réseau.

Si l'échantillon est incliné d'un petit angle β par rapport à une direction normale du faisceau, l'ensemble des lignes de Kikuchi se déplace d'un vecteur $\vec{\Delta x}$ dans une direction perpendiculaire à l'axe d'inclinaison tandis que les spots de Bragg ne bougent pratiquement pas. Leur intensité seule varie. Cette propriété résulte de la différence d'origine entre les spots et les lignes.

Fig. V - 3.



N°1. Diagramme de diffraction (cliché positif) fourni sous 1000 kV. par un whisker de Fer de diamètre $2,2\mu$. Les deux taches blanches sont la trace du faisceau direct. La bande sombre qui sépare ces deux taches est "l'ombre" du cristal.



N°2. Grille support sur laquelle on a directement obtenu la formation de whiskers, au cours d'une réduction.

Les taches de Bragg proviennent de réflexions primaires. Elles sont obtenues avec la fraction du faisceau incident tombant exactement sous l'angle de Bragg sur le plan réfléchissant ($h k l$). Si le cristal tourne d'un petit angle, la fraction "utile" du faisceau augmente ou diminue. L'intensité diffractée varie sans que la position de la tache par rapport au spot central^{ne} soit modifiée de façon mesurable. Au contraire, le faisceau responsable des lignes de Kikuchi, provenant de réflexions secondaires, tourne du même angle que le cristal, ce qui se traduit sur la plaque photographique par une translation perpendiculaire à l'axe d'inclinaison.

On peut mesurer le module de $\vec{\Delta}_x$ si on possède deux clichés de diffraction pris l'un avant et l'autre après avoir incliné le cristal de l'angle β . Connaissant L , on peut calculer :

$$\beta = \frac{|\vec{\Delta}_x|}{L}$$

Supposons que le l'échantillon soit un monocristal filamentaire. On prendra un premier cliché de diffraction en sélectionnant une petite zone (en général, l'aire de diffraction est un carré ayant pour côté le diamètre du whisker). On prendra un second cliché de diffraction sur une autre région du même whisker (située à une distance ℓ de la première zone) sans modifier quoi que ce soit au réglage du microscope entre les deux photos.

Si la torsion du réseau cristallin existe, il n'y aura pas identité absolue entre les deux diagrammes. On observera un léger déplacement des lignes de Kikuchi, exactement comme dans le cas où on fait volontairement tourner l'échantillon. L'angle de torsion sera déduit directement du déplacement des lignes entre le premier et le second cliché, les spots de Bragg servant de repère. Les lignes de Kikuchi se déplacent dans une direction perpendiculaire à l'axe, qui doit être lui-même parallèle à la ligne de dislocation.

β) Précision.

La constante L du microscope étant connue avec une grande précision, grace à un enregistrement microphotométrique du cliché de diffraction d'Or employé à cet effet, l'erreur sur l'angle de torsion mesuré, β , dépendra surtout de l'incertitude sur la valeur de Δx .

1 - Détermination précise de Δx .

Une fois le diagramme indexé, les enregistrements microphotométriques pratiqués dans les directions perpendiculaires à chaque lignes de Kikuchi, sur les deux clichés de chaque paire, permettent de connaître avec une bonne précision le déplacement $\hat{\delta}_{hkl}$ de chacune des lignes.

On doit maintenant déterminer la grandeur et la direction de Δx . Soit θ l'angle entre Δx et le plan $(h_1 k_1 l_1)$, (Fig. V-2). Soit γ l'angle connu, entre les plans $(h_1 k_1 l_1)$ et $(h_2 k_2 l_2)$. Les valeurs de Δx et de l'angle θ seront solutions du système :

$$\Delta x \cdot \sin \theta = \hat{\delta}_{h_1 k_1 l_1}$$

$$\Delta x \cdot \sin (\gamma - \theta) = \hat{\delta}_{h_2 k_2 l_2}$$

Pour simplifier nous noterons $\hat{\delta}_{h_1 k_1 l_1} = \hat{\delta}_1$ et $\hat{\delta}_{h_2 k_2 l_2} = \hat{\delta}_2$,

dans ces conditions, le système a pour solutions :

$$\text{Cotg } \theta = \text{Cotg } \gamma + \frac{\hat{\delta}_2}{\hat{\delta}_1 \cdot \sin \gamma}$$

$$\Delta x = \frac{\hat{\delta}_1}{\sin \theta}$$

L'erreur absolue sur δ_{hkl} est de même grandeur pour δ_1 et δ_2 .

On notera :

$$d\delta = d\delta_1 = d\delta_2 .$$

C'est l'erreur de lecture sur l'enregistrement microphotométrique. Estimée à 1 mm, elle doit être divisée par le grandissement G . On a :

$$\frac{d(\Delta x)}{\Delta x} = \frac{d\delta}{\delta_1} + \text{Cotg.} \theta d\theta .$$

or,

$$d\theta = \text{Sin.}^2 \theta \cdot d(\text{Cotg.} \theta)$$

$$d(\text{Cotg.} \theta) = \frac{d\delta (\delta_1 - \delta_2)}{\delta_1^2 \cdot \text{Sin.} \gamma}$$

soit

$$\frac{d(\Delta x)}{\Delta x} = \frac{d\delta}{\delta_1} \left(1 + \frac{1}{2} \text{Sin.} 2\theta \frac{\delta_1 - \delta_2}{\delta_1 \text{Sin.} \gamma} \right)$$

L'erreur commise sur la détermination de Δx sera donc minimum si on choisit deux paires de lignes dont les déplacements élémentaires δ_1 et δ_2 sont sensiblement égaux et si ces deux paires de lignes font entre elles un angle γ voisin de 90° .

On peut ainsi estimer que l'erreur commise sur Δx dans le cas de la trichite N°10 est de 4,9%. Au contraire, dans le cas de la trichite N°2 (Fig. V-4 et Fig. V-4_{bis}) où les lignes $(\bar{1}1\bar{3})$ et $(\bar{4}42)$ font entre elles un angle $\gamma = 85^\circ$ et où δ_1 et δ_2 sont peu différents, l'erreur relative n'est que de 1,2%. Les enregistrements ont été réalisés à l'aide d'un microphotomètre de Chalonge (+), dont la sensibilité élevée permet des mesures précises même dans les régions où les variations d'intensité sont faibles.

(+). Je remercie Monsieur le Professeur R. Lafont qui m'a permis de réaliser les microphotométries dans son Laboratoire.

2 - Précision sur l'angle de torsion calculée $\alpha.l$

La valeur de β ainsi déterminée par deux diagrammes de Kikuchi sera comparée à la torsion $\alpha.l$ calculée par la formule d'Eshelby. R est mesuré par photographie au microscope électronique, le grandissement étant contrôlé au cours de la même expérience à l'aide d'une réplique d'un réseau étalon (940 traits/mm.). L'erreur commise sur R dans ces conditions ne dépasse pas 5%. Le facteur k, voisin de 1 pour une trichite à section carrée (ce qui est le cas de la majorité des trichites de fer étudiées) sera pris égal à 1. Cette approximation n'introduira pas une grosse erreur dans l'estimation de la torsion prévue.

La longueur l de cristal séparant les deux zones de diffraction (on cherche en général, à prendre l le plus grand possible de façon à observer une torsion notable) est mesurée à l'aide des vis micrométriques des déplacements en translation du porte-objet. Les déplacements donnés par ces vis (dans deux directions perpendiculaires) sont préalablement étalonnés à l'aide du même réseau étalon.

La grandeur $\alpha.l$ se calcule en faisant des hypothèses sur $\vec{b}$. R étant connu à 5% près, on peut estimer :

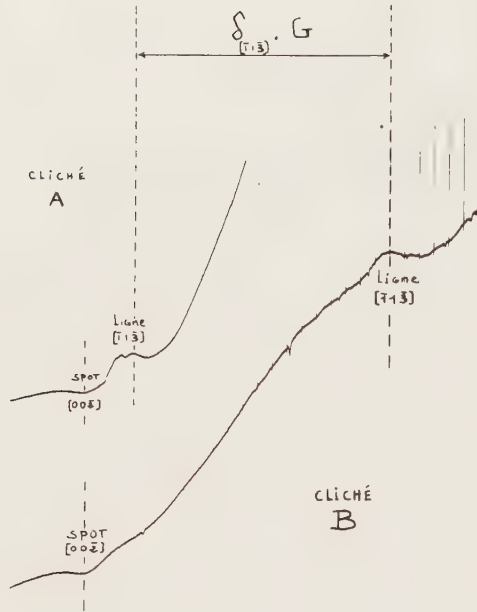
$$\alpha.l = \frac{k.b.l}{\pi R^2} \quad \text{à 10\% près}$$

3 - Application

Lorsque deux clichés de diffraction ont été obtenus à partir de deux régions différentes d'un même whisker,

- On détermine l'orientation du cristal par rapport au faisceau incident ainsi que la direction cristallographique correspondant à l'axe du whisker. (on a, au préalable, mesuré la correction de rotation entre l'image et le diagramme de diffraction à l'aide d'un cristal d'oxyde de Molybdène.).

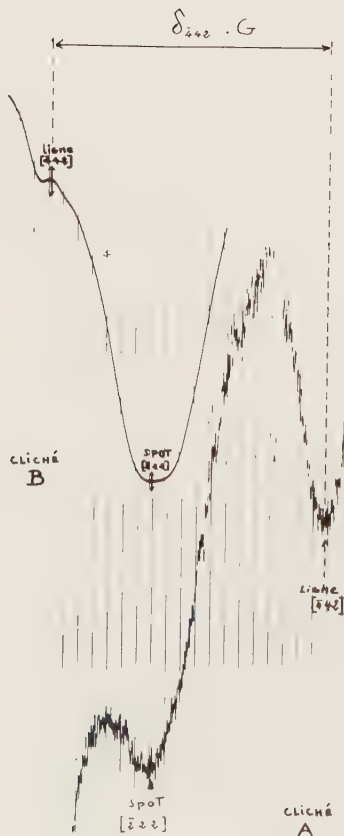
Fig. V - 4.



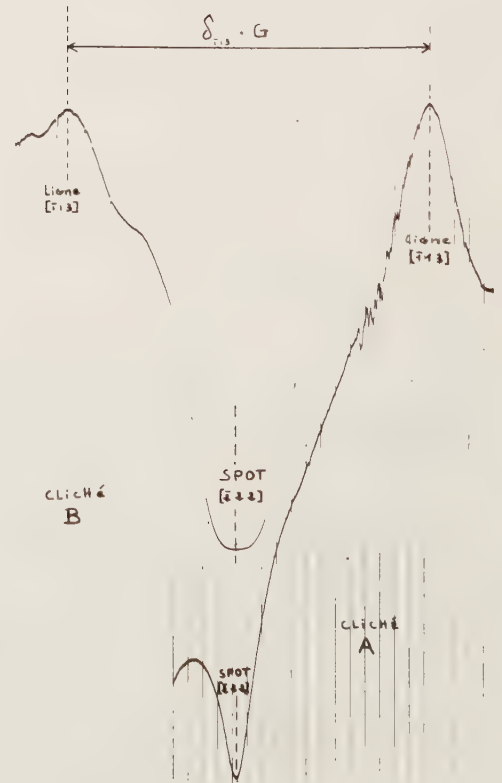
a

Microphotométries pour chaque cliché A et B de la paire ci-contre, dans les directions :

- a) perpendiculaire à la ligne $(\bar{1}1\bar{3})$
- b) perpendiculaire à la ligne $(\bar{4}42)$
- c) perpendiculaire à la ligne $(\bar{1}1\bar{3})$.



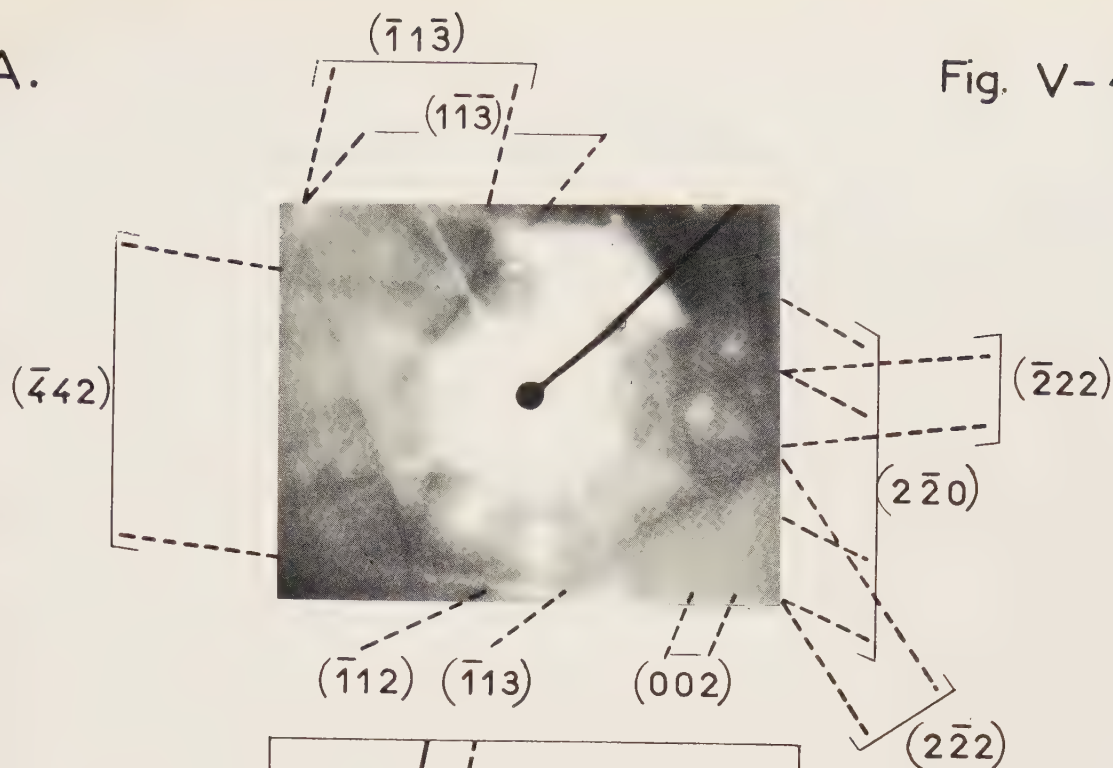
b



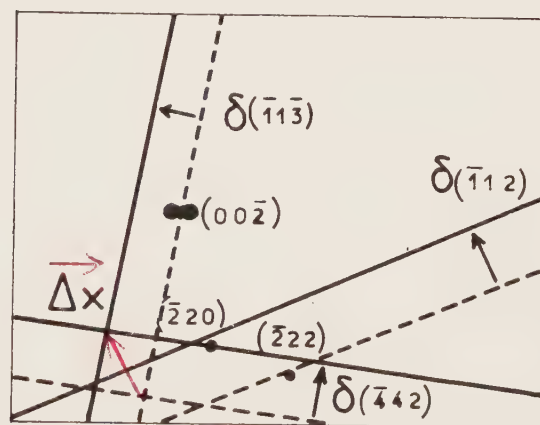
c

A.

Fig. V-4^{bis}.

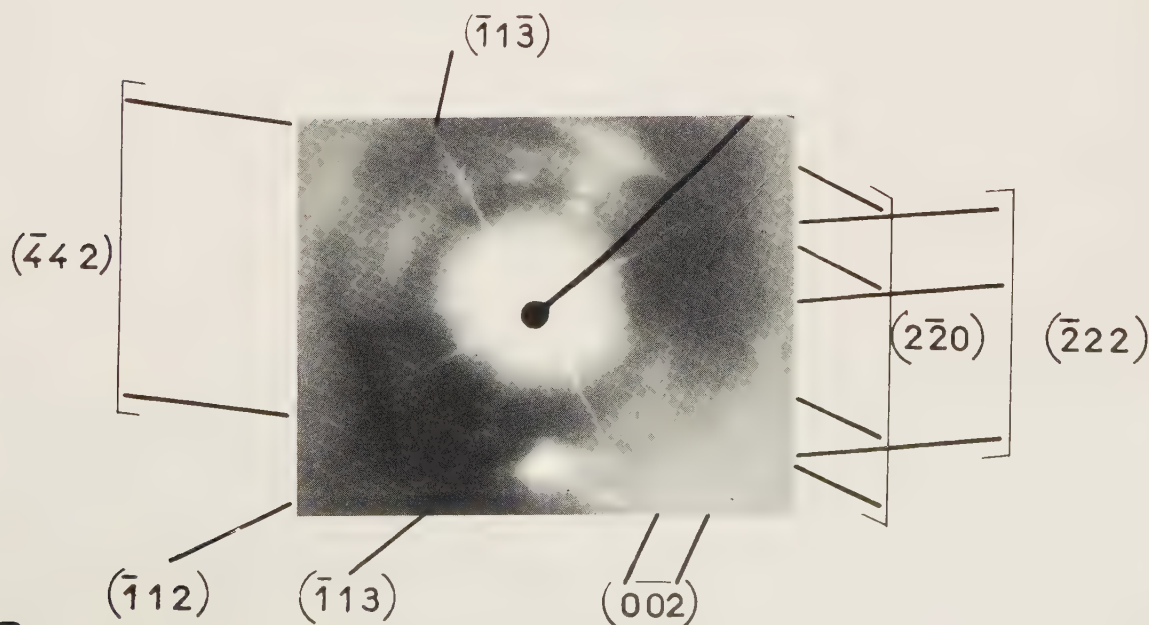


Axe de zone
voisin de $[110]$



Axe du whisker
 $[1\bar{1}0]$
 $\ell = 110 \mu$

B.



- On effectue ensuite les enregistrements microphotométriques dans les directions perpendiculaires à chaque ligne, pour chacun des deux clichés, ce qui permet de mesurer les δ_{hkl} avec une bonne précision. On en déduit Δx , d'où β .

La mesure de β laisse subsister la même incertitude que la mesure de Δx , soit une erreur inférieure à 5%. On peut apprécier un Δx inférieur à 0,5 mm., ce qui permet de mesurer des angles de torsion inférieurs à 1/10ème. de degré (6'). Notre méthode possède donc une précision aussi grande que la méthode développée par Webb (37), mais s'applique à une gamme d'échantillons d'épaisseurs différentes. Les deux méthodes ne se recouvrent donc pas.

8) Résultats.

1 - Trichites de cuivre.

J'ai appliqué cette méthode à des whiskers de cuivre, apparemment exempts de défauts, préparés par la méthode de Brenner, à des températures inférieures au point de fusion de l'halogénure initial. Les résultats se trouvent dans le tableau 1.

Dans chaque cas, pour calculer $\alpha \cdot l$ on peut choisir $|\vec{b}|$ de plusieurs façons :

- soit $|\vec{b}| = a/2 [110]$; si le whisker est d'axe $[100]$ ou $[111]$ on n'observera dans cette direction qu'une composante de ce vecteur;
- soit $|\vec{b}| = a [100]$ dans un whisker d'axe $[100]$
 $|\vec{b}| = a [111]$ dans un whisker d'axe $[111]$.

Les deux dernières séries de clichés sont obtenues à partir de "microwhiskers" de cuivre formés au cours des mêmes réductions que les précédents. A côté de ces whiskers, on trouve des films transparents aux électrons; leur diagramme de diffraction se compose de deux anneaux diffus et fait penser à une phase amorphe.

Sur ces petits whiskers, on observe une légère torsion, largement inférieure à celle que produirait une dislocation. Ces échantillons étant moins opaques que les whiskers plus gros, une dislocation n'échapperait pas à l'observation par contraste en transmission. De plus, la torsion qu'elle produirait serait très grande et modifierait la forme extérieure de la trichite ce qui n'est pas le cas pour les microwhiskers étudiés.

2 - Trichites de fer .

Les trichites de fer ont été préparées par réduction de chlorure ferreux à 500° C. Leur perfection cristalline est apparemment très élevée. Dans chaque cas, je n'ai pas observé la torsion qui correspondrait à la présence d'une dislocation. Les résultats sont consignés dans le tableau 1 .

Pour appliquer la formule d'Eshelby aux whiskers étudiés, il faut comme précédemment, choisir entre plusieurs hypothèses sur la nature de la dislocation présumée.

- La dislocation vis est unitaire, de vecteur de Burgers $b = 1/2 a [111]$ c'est le type de dislocation le plus fréquemment rencontré dans les structures b.c.c. Les whiskers étudiés étant d'axe $[100]$ et $[011]$, on observera donc, dans ces directions, qu'une composante de ce vecteur.
- Dans chaque whisker, il existe une dislocation purement vis, dont le vecteur de Burgers est dirigé suivant l'axe, sa longueur étant égale à une translation du réseau dans cette direction.

Chacune de ces suppositions permettra de trouver à priori l'ordre de grandeur de la torsion qu'on doit observer si une dislocation axiale existe dans un whisker de section supposée circulaire.

Il nous semble logique d'écarter le cas où la dislocation unitaire $b = a/2 [111]$ est dissociée en deux partielles

$$b = a/3 [112] + a/6 [11\bar{1}]$$

TABLEAU N°1 (V)

Nature du Whisker	CUIVRE								FER				ETAIN		Sn O ₂
N° d'ordre	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Rayon du whisker en μ	0,05	0,05	1,00	0,73	0,22	0,75	0,27	0,92		0,55	0,43	0,42	0,10	0,18	0,14
Orientation	[111]	[110]	[001]	[001]	[111]	[101]	[111]	[111]	[110]	[110]	[100]	[110]	[100]	[110]	[110]
Distance entre les deux clichés. μ	15	110	45	33,5	10	84	28	51	50	50	100	50	14	23	13,5
Vecteurs de Burgers probables (Å)	2,56	2,56	2,56	2,56	2,56	2,56	2,56	2,56	2,026	2,026	1,435	2,026	5,83		3,34
	6,2		3,61	3,61	6,2		6,2	6,2	4,052	4,052	2,866	4,052			
Torsion prévue $\alpha \cdot \lambda$ (rd)	0,12	0,20	$28 \cdot 10^{-3}$	$36 \cdot 10^{-3}$	$12 \cdot 10^{-3}$	$122 \cdot 10^{-3}$	$20 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$		$104 \cdot 10^{-3}$	$246 \cdot 10^{-3}$	$17,9 \cdot 10^{-3}$	0,25		0,097
	0,36		$5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$36 \cdot 10^{-3}$		$60 \cdot 10^{-3}$	$12 \cdot 10^{-3}$		$208 \cdot 10^{-3}$	$402 \cdot 10^{-3}$	$358 \cdot 10^{-3}$			0,065
Δx mesuré en mm.	2,5	11	1,0	0	0	0	0	1,5	0	0	3,8	1	8,85	3	4,6
Torsion observée β (rd)	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0	0	0	0	$20 \cdot 10^{-3}$	0	0	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$26 \cdot 10^{-3}$	$148 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$8,8 \cdot 10^{-3}$
Précision		1,2 %											2 %		4,5 %

En effet, les sommes des composantes de chaque vecteur de Burgers dans les directions $[110]$ et $[100]$ sont 2,035 et 2,39 Å et entraîneraient des torsions extérieures du même ordre de grandeur que celles produites par des dislocations simples et calculées dans le tableau 1

3 - Trichites d'étain .

J'ai réalisé la même expérience sur des "proper-whiskers" d'étain, préparés par diffusion à la température ambiante, en phase solide au laboratoire (+).

Dans chacun des cas, j'ai observé une torsion externe ; mais cette torsion est au moins dix fois plus petite que celle que produirait une dislocation -vis. Pourtant, la forme de ces whiskers se prête bien à l'application de la formule d'Eshelby.

Il est donc certain qu'il n'existe pas de dislocation vis axiale unique dans les trichites étudiées, la faible torsion observée pouvant être attribuée soit à un gradient thermique le long du cristal, soit à un effet de sa longueur. (Le rapport de la longueur sur le diamètre d'un cristal filamenteux de ce type est de l'ordre de 10^4 ; il n'est donc pas impossible que le cristal présente, naturellement une légère déformation.)

Les résultats sont résumés dans le tableau 1. L'examen des clichés a confirmé qu'il s'agissait bien d'étain- β dans tous les cas sauf celui de la trichite N° 12 qui s'est avérée être de l'oxyde d'étain SnO_2 .

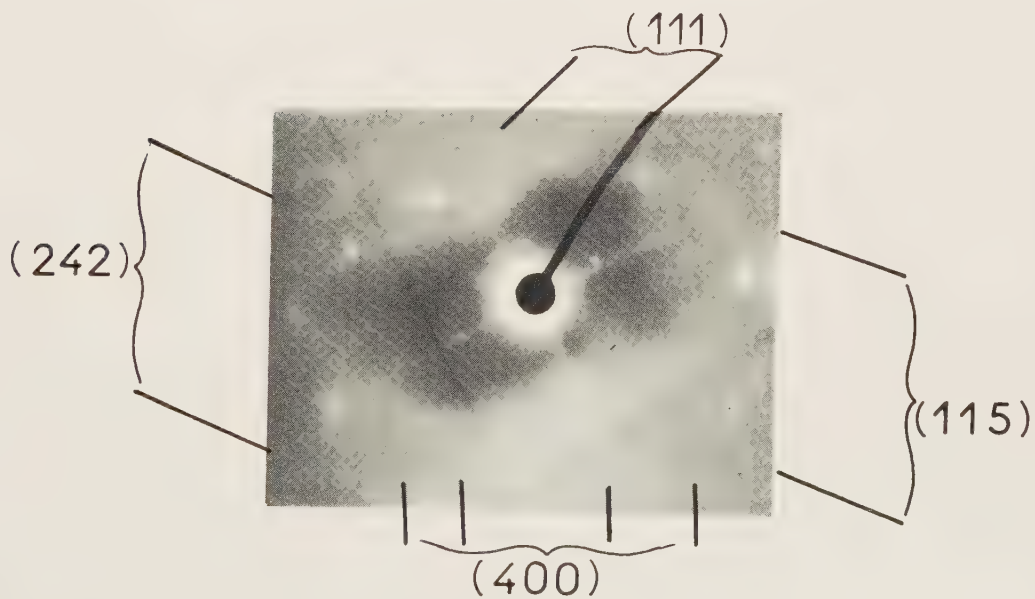
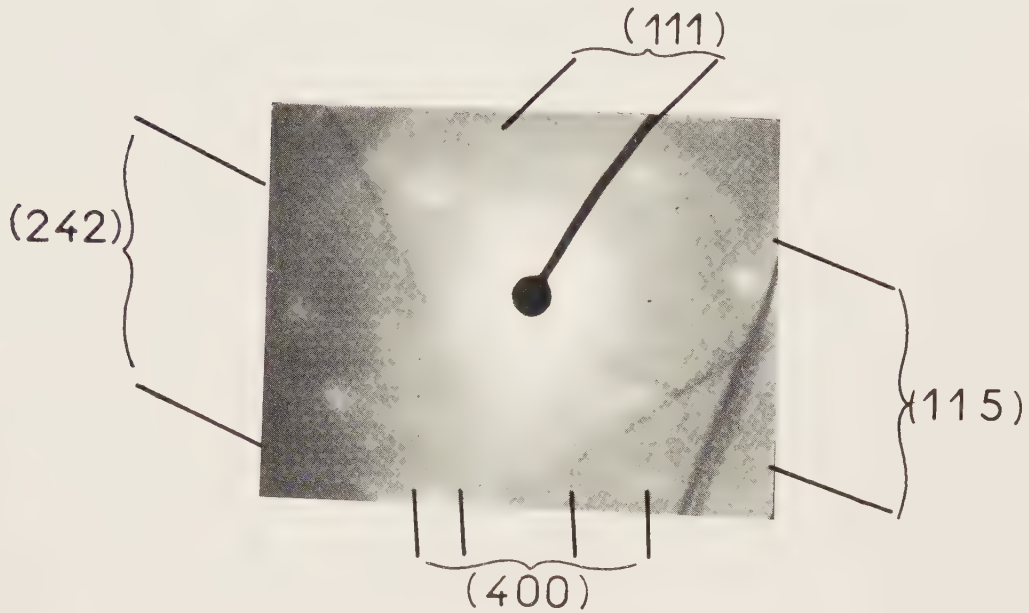
δ) Conclusions - Généralité de la méthode .

Les résultats que j'ai obtenus jusqu'à présent me conduisent à conclure à l'absence de la dislocation axiale unique. En effet, tous les cas étudiés ont montré soit une absence totale de torsion, soit une torsion 10 ou 20 fois plus faible que n'en produirait ce type de dislocation.

(+). Je remercie Monsieur J. Bagnol qui m'a fourni les whiskers d'étain.

Fig. V-5

Whiskers de Cuivre ne présentant pas de torsion mesurable.



— Axe de zone voisin de $[101]$

— La distance entre les aires de diffraction est $\ell = 84 \mu$

Rappelons que ce résultat s'applique aux whiskers étudiés au chapitre III, c'est-à-dire des cristaux :

- formés par réductions d'halogénures solides,
- ayant poussé par addition de matière à leur base,
- apparemment exempts de défauts.

La méthode du déplacement des lignes de Kikuchi est, bien entendu, impuissante à déceler un groupe de dislocations assemblées de façon telle que la somme de leurs vecteurs de Burgers soit nulle. Nous discuterons dans le chapitre suivant l'éventualité de cette hypothèse.

Toutefois, cette méthode, qui permet de déceler de très petites différences d'orientation, est très précise. Elle peut s'appliquer à l'étude de différents phénomènes en se limitant, évidemment, à des cristaux de bonne qualité. En effet, la principale propriété d'un diagramme de Kikuchi est de permettre la détermination simultanée de la structure et de l'orientation du spécimen. Si on ajoute à cela la mesure précise de petites différences d'orientation lorsqu'on passe d'un point à un autre de l'échantillon, on voit que l'étude des différents diagrammes de Kikuchi fournis par une préparation doit permettre d'en faire, en quelque sorte, une analyse ponctuelle.

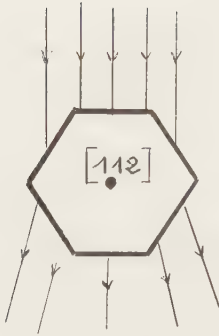
C - ETUDE DIRECTE A 1000 kV.

Une méthode de choix pour la recherche directe de dislocations sur des échantillons d'épaisseur allant de $1000 \text{ \AA}$ à 5μ était l'étude au grand microscope électronique à haute tension.

Quelques échantillons de fer et de cuivre ont pu être examinés sous 1000 kV. Les whiskers de diamètre inférieur à 1μ n'ont pas montré de dislocation (Fig. V-6 N°1). Les whiskers de diamètre supérieur à 1μ sont encore, sous cette tension, très opaques dans leur partie centrale. Seuls les bords sont transparents et présentent des franges d'égale épaisseur.

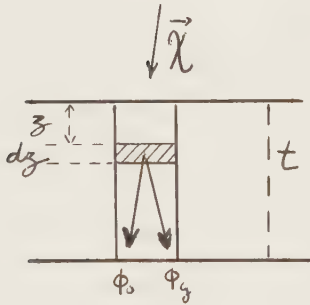
Dans le cas du whisker de fer de la figure (V-6 N°2), nous

pouvons utiliser ces franges pour calculer approximativement la distance d'extinction ξ_g dans le fer pour la réflexion (211) en faisant l'hypothèse que le cristal a une section parfaitement hexagonale, le faisceau incident étant normal aux faces (110).



Calculons, dans le cas de l'approximation à deux faisceaux l'amplitude diffusée par un cristal parfait. On suppose qu'une seule famille de plans se trouve en position de Bragg. Les électrons se propageant dans une colonne de cristal peuvent être représentés par la fonction d'onde :

$$(1) \quad \Psi(r) = \phi_0(z) \text{Exp.} (2i\pi \cdot \vec{\chi} \cdot \vec{r}) + \phi_g(z) \text{Exp.} (2i\pi \cdot \vec{\chi}' \cdot \vec{r}).$$



$\phi_0(z)$ est l'amplitude de l'onde incidente

$\phi_g(z)$ est l'amplitude de l'onde diffractée

$\vec{\chi}$ est le vecteur d'onde dans le vide, d'un électron d'énergie eE .

$\vec{\chi}'$ est le vecteur d'onde de l'onde diffractée,

$$\vec{\chi}' = \vec{\chi} + \vec{g} + \vec{s}$$

comme en théorie cinématique. $\vec{s}$ représente l'écart à la position de réflexion de Bragg.

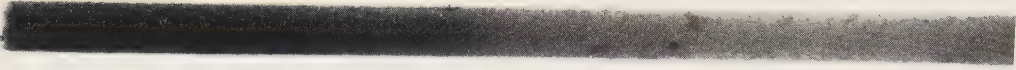


Dans l'élément différentiel d'épaisseur dz , l'amplitude de l'onde diffractée ϕ_g varie de :

$$(2) \quad d\phi_g = \left\{ \frac{\pi i}{\xi_0} \phi_g(z) + \frac{\pi i}{\xi_g} \phi_0(z) \text{Exp.} [2i\pi (\vec{\chi} - \vec{\chi}') \cdot \vec{r}] \right\} dz$$

Fig. V - 6

Etude directe à 1000 kV.

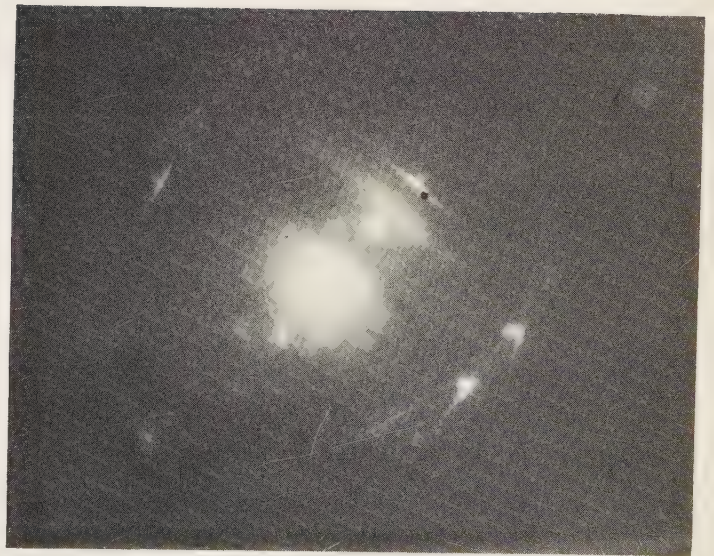


1μ

N°1. Whisker de Cuivre transparent aux électrons.



1μ



N°2. Image et diagramme de diffraction d'un whisker de Fer épais
présentant sur les bords des franges d'égale épaisseur.

et de même :

$$(3) \quad d\phi = \left\{ \frac{i\pi}{\xi_0} \phi_0(z) + \frac{i\pi}{\xi_g} \phi_g(z) \cdot \text{Exp.} \left[2i\pi (\vec{\chi}' - \vec{\chi}) \cdot \vec{r} \right] \right\} dz$$

Le premier facteur représente la contribution de la diffusion dans la direction incidente ; le second terme représente la diffraction de Bragg. Le facteur i indique que les amplitudes diffusées ont une différence de phase de $\pi/2$ avec l'onde incidente. ξ_g est la "distance d'extinction" ;

$$(3_{\text{bis}}) \quad \xi_g = \frac{\pi V_c \cos \theta}{\lambda F_g} = \frac{\hbar v \cos \theta}{2 e V_g}$$

F_g est le facteur de structure pour la réflexion g .

V_g est le coefficient de Fourier du potentiel interne du réseau correspondant à la même réflexion.

v est la vitesse de l'électron.

V_c est le volume de la maille unité dans le cristal.

ξ_0 est une distance correspondante pour la direction de l'onde incidente, le facteur de structure correspondant est F_0 .

Posons :

$$\phi'_0(z) = \phi_0(z) \text{Exp.} \left(- \frac{i\pi z}{\xi_0} \right) ; \quad \phi'_g(z) = \phi_g(z) \text{Exp.} \left(2i\pi s \cdot z - \frac{i\pi z}{\xi_g} \right)$$

Les équations (2) et (3) deviennent :

$$(4) \quad \begin{aligned} \frac{d\phi'_0(z)}{dz} &= \frac{i\pi}{\xi_g} \phi'_g(z) \\ \frac{d\phi'_g(z)}{dz} &= \frac{i\pi}{\xi_g} \phi'_0(z) + 2i\pi s \cdot \phi'_g(z) \end{aligned}$$

puisque $\vec{s}$ est parallèle à la direction z .

L'équation (1) s'écrit :

$$(5) \quad \Psi(\vec{r}) = \phi'_0(z) \exp. (2 i \pi \vec{K} \cdot \vec{r}) + \phi'_g(z) \exp. \left[2 i \pi (\vec{K} + \vec{g}) \cdot \vec{r} \right]$$

Les vecteurs $\vec{K}$ et $\vec{\chi}$ ont les mêmes composantes dans les directions x et y mais :

$$K_z = \chi_z + (2 \xi_0)^{-1}$$

Le système (4) a pour solutions :

$$\phi_0 = C_0^{(1)} \exp. i \pi z \left(s - \sqrt{s^2 + \frac{1}{\xi_g^2}} \right)$$

$$\phi_g = C_g^{(1)} \exp. i \pi z \left(s - \sqrt{s^2 + \frac{1}{\xi_g^2}} \right)$$

$$\phi_0 = C_0^{(2)} \exp. i \pi z \left(s + \sqrt{s^2 + \frac{1}{\xi_g^2}} \right)$$

$$\phi_g = C_g^{(2)} \exp. i \pi z \left(s + \sqrt{s^2 + \frac{1}{\xi_g^2}} \right)$$

où les C sont des constantes d'intégration. On obtient deux solutions indépendantes pour la fonction d'onde :

$$(6) \quad \Psi_1(\vec{r}) = C_0^{(1)} \exp. (2 i \pi \vec{k}^{(1)} \cdot \vec{r}) + C_g^{(1)} \exp. \left[2 i \pi (\vec{k}^{(1)} + \vec{g}) \cdot \vec{r} \right]$$

$$\Psi_2(\vec{r}) = C_0^{(2)} \exp. (2 i \pi \vec{k}^{(2)} \cdot \vec{r}) + C_g^{(2)} \exp. \left[2 i \pi (\vec{k}^{(2)} + \vec{g}) \cdot \vec{r} \right]$$

dans lesquelles $\vec{k}^{(1)}$ et $\vec{k}^{(2)}$ ont mêmes composantes que $\vec{\chi}$ et $\vec{K}$ dans les directions x et y mais :

$$(7) \quad k_z^{(1)} = \chi_z + (2 \xi_0)^{-1} + \frac{1}{2} \left(s - \sqrt{s^2 + \frac{1}{\xi_g^2}} \right)$$

$$k_z^{(2)} = \chi_z + (2 \xi_0)^{-1} + \frac{1}{2} \left(s + \sqrt{s^2 + \frac{1}{\xi_g^2}} \right)$$

Après avoir normalisé les fonctions d'ondes de (6), on peut montrer que :

$$C_o^{(1)} = C_g^{(2)} = \cos. \frac{\beta}{2} \quad \text{et} \quad C_o^{(2)} = -C_g^{(1)} = \sin. \frac{\beta}{2}$$

si , $s \cdot \xi_g = \cotg. \beta$.

L'expression générale de la fonction d'onde de l'électron dans le cristal est de la forme :

$$(8) \quad \Psi(r) = \Psi^{(1)} \left\{ \cos. \frac{\beta}{2} \exp. 2i\pi(\vec{k}^{(1)} \cdot \vec{r}) - \sin. \frac{\beta}{2} \exp. 2i\pi(\vec{k}^{(1)} + \vec{g}) \cdot \vec{r} \right\} + \\ + \Psi^{(2)} \left\{ \sin. \frac{\beta}{2} \exp. 2i\pi(\vec{k}^{(2)} \cdot \vec{r}) - \cos. \frac{\beta}{2} \exp. 2i\pi(\vec{k}^{(2)} + \vec{g}) \cdot \vec{r} \right\} .$$

Les conditions aux limites permettent de déterminer les constantes :

$$\Psi^{(1)} = \cos. \frac{\beta}{2} \quad \Psi^{(2)} = \sin. \frac{\beta}{2}$$

En comparant les équations (5) (7) et (8) et en écrivant que

$$\sqrt{s^2 + 1/\xi_g^2} = \Delta k$$

on obtient les amplitudes $\Phi_o(z)$ et $\Phi_g(z)$ des ondes transmises et diffractées à la profondeur z dans le cristal :

$$(9) \quad \Phi_o(z) = \cos. (\pi \cdot \Delta k \cdot z) - i \cos. \beta \sin. (\pi \cdot \Delta k \cdot z) \\ \Phi_g(z) = i \sin. \beta \sin. (\pi \cdot \Delta k \cdot z) .$$

Ce qui donne pour l'intensité diffusée dans la direction $\vec{g}$ sur la face inférieure d'un cristal d'épaisseur t :

$$\left| \Phi_g(t) \right|^2 = \left(\frac{\pi}{\xi_g} \right)^2 \cdot \frac{\sin^2 \pi t \sqrt{s^2 + \xi_g^{-2}}}{\pi^2 (s^2 + \xi_g^{-2})}$$

Donc une frange noire apparaît chaque fois que :

$$\Delta t = (s^2 + \xi_g^{-2})^{-1/2}$$

Revenons au cas particulier du cristal de la figure (V-6 N°2) pour lequel $s = 0$ ce qui donne directement :

$$\Delta t = \xi_g$$

Puisque le cristal est hexagonal, si Δx est, sur l'image, la distance qui sépare 2 franges noires successives, la variation d'épaisseur correspondante est :

$$\Delta t = 2 \Delta x \sqrt{3}$$

nous trouvons $\xi_g = 1040 \text{ \AA}$ tandis que la valeur théorique est $\xi_g = 863,6 \text{ \AA}$. Cette valeur est calculée à partir de la formule (3_{bis}), en tenant compte de la correction relativiste sur la vitesse des électrons v . En effet, si

$$\frac{p^2}{2m} = \frac{m v^2}{2} = e E$$

comme,

$$m = m_0 \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right)^{-1/2}$$

on a :

$$v = \frac{e E \sqrt{2}}{m_0 c} \left[\sqrt{1 + \frac{m_0^2 c^4}{e^2 E^2}} - 1 \right]^{1/2}$$

La mesure précise à 1000 kV. de ξ_g dans un whisker sans défaut serait possible à condition de connaître par ailleurs la forme et les dimensions transversales du cristal étudié. Cette mesure présenterait deux intérêts principaux.

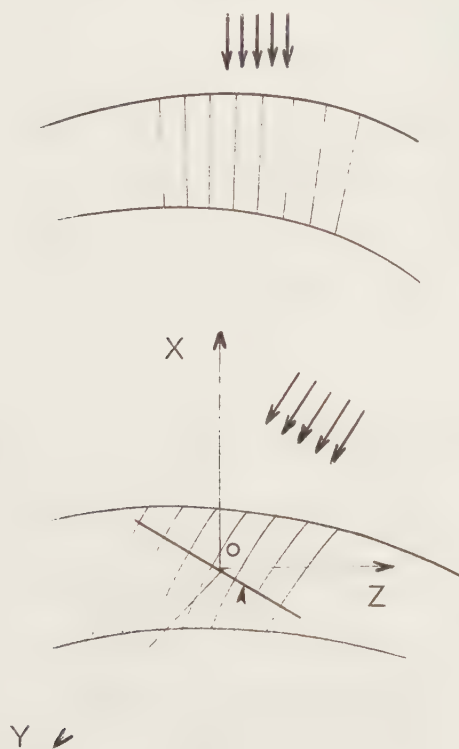
- Elle permettrait d'étendre les observations d'Hashimoto (60), qui a vérifié que ξ_g est proportionnel à la vitesse des électrons jusqu'à un potentiel accélérateur de 300 kV.

- Elle permettrait d'atteindre par voie expérimentale le potentiel interne du réseau cristallin et de le comparer aux données théoriques.

Bien entendu, pour que de telles expériences soient intéressantes il faudrait atteindre une précision excellente sur la mesure de ξ_g .

D- WHISKERS DEFORMES PAR FLEXION.

Les contours d'extinction apparaissant dans les whiskers déformés par flexion ont été étudiés par Jackson & Wagner (40), qui distinguent deux cas selon que le faisceau incident est normal à l'axe du whisker, ou que celui-ci est incliné par rapport au faisceau incident. Toutes nos observations se rapportent au second cas.



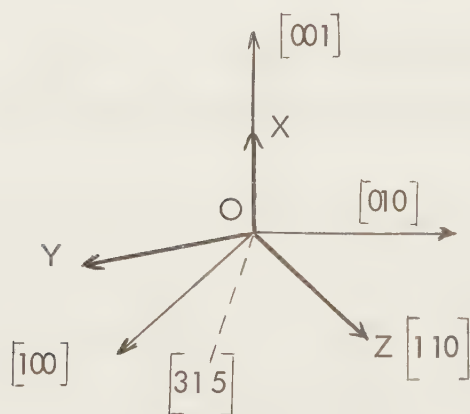
Plan dans lequel la relation de Bragg est encore satisfaite.

Soit A, B, C les cosinus directeurs des plans réflecteurs dans le système d'axe $XoYZ$, pour le whisker intact. Après déformation, ces plans deviennent des surfaces dont les paramètres directeurs de la normale sont A_1, B_1, C_1 .

A, B, C sont fonctions des coordonnées et du rayon de courbure R . Soit $\mathcal{E}$ l'angle entre le plan défini par A, B, C et la surface définie par A_1, B_1 et C_1 . Cet angle est nul le long d'une ligne. On peut démontrer que la loi de Bragg est encore satisfaite dans un plan qui contient cette ligne. Un contour d'extinction apparaît dans ce plan. Sa forme est celle de la section du whisker par ce plan. Les centres de deux contours d'extinction successifs provenant de la même famille de plans sont séparés, le long de l'axe du whisker, par la distance D .

$$D = \frac{2 R \theta \left(h_1^2 + h_2^2 \right)^{\frac{1}{2}}}{A h_3 - C h_1}$$

h_1 h_2 h_3 sont les cosinus directeurs du faisceau incident par rapport au même système d'axes. Dans le cas du ruban de la figure (V-7), les contours observés sont la superposition de ceux fournis par les plans (211) (422) e.c... Le faisceau incident est dirigé suivant la rangée $[3\bar{1}\bar{5}]$ du



réseau réel. Si nous supposons que le centre de courbure se trouve sur $[001]$, l'axe du whisker étant $[110]$, nous pouvons définir le système d'axes XoYZ tel que :

$oX \parallel [001]$, $oY \parallel [110]$, $oZ \parallel [110]$.

Le calcul des cosinus directeurs des plans (211) et $(3\bar{1}\bar{5})$ donne les paramètres

A, B, C et h_1 h_2 h_3 . Deux contours provenant des plans (211) sont distants de $D = 0,25\mu$. La formule de Jackson et Wagner permet de calculer un rayon de courbure de l'ordre de 50μ .

E - CONCLUSION - ABSENCE DE LA DISLOCATION UNIQUE.

Les résultats de la recherche indirecte de la dislocation sont négatifs et coïncident bien avec les résultats obtenus au moyen des rayons X (36) et par attaque chimique (34) sur des trichites de plus grande épaisseur. Les observations réalisées au grand microscope électronique sont aussi en accord avec l'ensemble de ces résultats. Il y a donc très peu de chances pour que cette dislocation existe et ait échappé aux diverses investigations, surtout si l'on se rapporte aux conclusions d'Eshelby qui avait vérifié que la position d'équilibre de la dislocation axiale au centre du whisker est une position d'équilibre métastable.

Fig. V - 7

Lame mince de fer observée à 1000 kV. et présentant
des contours d'extinction rectangulaires.



Toutefois, l'existence d'un groupe de deux dislocations parallèles, de vecteurs de Burgers égaux et de signes opposés, ancrées en deux points du cristal, n'est pas impossible à priori. Un tel système n'engendrerait pas de torsion externe. Les méthodes de recherche indirecte ne pourraient le détecter; mais il n'échapperait pas aux études en transmission directe par microscopie électronique à haute tension.

CHAPITRE VI

STABILITE D'UN SYSTEME DE DEUX DISLOCATIONS

PARALLELES A L'AXE DANS UN WHISKER.

En 1958, à la suite d'une étude des dislocations dans des whiskers d'halogénures alcalins, Amelinckx (61) suggère qu'il peut exister une position d'équilibre stable pour un système de deux dislocations parallèles dans un whisker, et qu'on peut concevoir l'existence d'un tel système sans faire l'hypothèse de la présence d'impuretés qui serviraient d'ancrage aux dislocations. Il étudie un cas particulier, dans l'hypothèse simple du cristal sans limite.

L'année suivante, E. Müller publie (62) les clichés obtenus au microscope à ionisation de champ à partir de pointes émissives constituées de whiskers de fer d'axe $[001]$, préparés par voie chimique. Sur ces clichés, l'image du plan réticulaire central est incomplète et présente la forme d'un fer à cheval. Cette forme s'interprète en supposant la coexistence de deux dislocations - vis, parallèles à l'axe du cristal, et de sens opposés.

Il est bien évident qu'un tel système est indécélable par les méthodes indirectes car la torsion externe qui en résulte est nulle. Il aurait donc pu échapper à nos investigations par la méthode du déplacement des lignes de Kikuchi.

Nous étudions tout d'abord le cas le plus simple, c'est-à-dire que nous recherchons les conditions d'équilibre d'un dipôle purement vis à l'intérieur d'une trichite. Une telle configuration étant toujours instable, nous essayons de "stabiliser" le système par introduction de composantes coin. Nous envisageons successivement les cas :

- d'un dipôle purement coin,
- d'un dipôle mixte.

Ces systèmes ne possédant pas de position d'équilibre stable dans la direction de la montée, nous étudions ensuite une combinaison de deux dislocations parallèles telles que leurs vecteurs de Burgers ont des composantes coin égales et de même signe, des composantes vis égales et de sens opposé.

A - ETUDE THEORIQUE.

Dans ce qui suit, nous supposons que :

- le whisker est cylindrique, de section circulaire (sauf dans le 5^e cas du paragraphe α) et de rayon R.
- le cristal est rempli de matière isotrope.

Les interactions entre les dislocations et la surface libre sont traitées par la méthode des images. (L'introduction de forces-images, ne constitue qu'une approximation dans le cas de dislocations-coins.).

α) Dipôle purement vis.

Les champs de contraintes entourant chaque dislocation exercent sur les deux extrémités du cristal un couple de torsion :

$$\tau = \int r \cdot \sigma \cdot 2\pi r \, dr$$

dans lequel σ est la composante du cisaillement dans un plan radial parallèle à l'axe du whisker.

$$\sigma = \frac{\mu \cdot b}{2\pi r}$$

Dans le cas du dipôle, où les composantes vis ont des vecteurs de Burgers égaux et de signes opposés, leurs effets se détruisent. Le couple de torsion résultant, exercé dans ces conditions, sur les faces extrêmes du cristal, est donc nul.

Les seules forces qui vont intervenir sont les interactions entre les deux lignes de dislocations, et entre chaque dislocation et la surface latérale du whisker. Soit $2r$ la distance qui sépare les deux lignes de dislocations A et B. Nous poserons :

$$\theta = (\text{Ox}, \text{OA})$$

μ = module de cisaillement

ν = coefficient de Poisson.

1° - Cas - Dipôle diamétral et symétrique.

L'attraction entre les dislocations A et B est représentée par la force radiale F_r .

$$F_r = - \frac{\mu \cdot b^2}{4 \pi r}$$

L'attraction exercée par la surface sur la dislocation A est représentée par deux forces :

- F_i est l'action sur A de la dislocation-image de A ;
- $F_{i'}$ est l'action sur A de la dislocation-image de B . (Fig. VI-1)

$$F_i = \frac{\mu \cdot b^2}{2 \pi \left(\frac{R^2}{r} - r \right)}$$

$$F_{i'} = \frac{\mu \cdot b^2}{2 \pi \left(\frac{R^2}{r} + r \right)}$$

La résultante de ces trois forces est :

$$(1) \quad R^v = \frac{\mu b^2}{2 \pi} \left[- \frac{1}{2r} + \frac{1}{\frac{R^2}{r} - r} + \frac{1}{\frac{R^2}{r} + r} \right]$$

En excluant les cas où $r=0$ et $r=R$, elle s'annule lorsque :

$$r = R \sqrt{\sqrt{5} - 2} \simeq 0,48 R.$$

L'étude du signe de $\mathcal{R}^v$ au voisinage de cette position montre que l'équilibre est toujours instable, lorsque A et B sont diamétralement opposées sur le cercle de centre O et de rayon $r = 0,48 R$.

En conclusion, un dipôle purement vis, diamétral, symétrique, n'a que des positions d'équilibre instable à l'intérieur d'une trichite.

2° Cas - Dipôle diamétral et non symétrique.

Soit le système représenté par la figure (VI-2). On distinguera deux cas, selon que les lignes de dislocations sont situées de part et d'autre de l'origine ($r_2 < 0$), ou se trouvent sur un même rayon ($r_2 > 0$). Le calcul des positions d'équilibre est donné dans l'appendice N°1.

La seule position d'équilibre trouvée correspond à la configuration diamétrale et symétrique étudiée dans le cas précédent. Elle se produit pour :

$$r_1 = -r_3 = R \sqrt{\sqrt{5} - 2} = 0,48 R.$$

En conclusion, un dipôle vis diamétral, non symétrique par rapport au centre, ne possède pas de position d'équilibre à l'intérieur d'un whisker.

3° Cas - Dipôle non diamétral et symétrique par rapport à un diamètre.

Soient deux dislocations vis A et B, située comme l'indique la figure (VI-3). L'expression des forces qui s'exercent au point A est donnée dans l'appendice N°2. Les forces qui s'appliquent en B s'en déduisent par symétrie.

Comme dans le cas précédent, on ne trouve pas d'autre position d'équilibre que celle correspondant à une configuration diamétrale.

4° Cas - Dipôle vis, ni diamétral, ni symétrique.

On pourra repérer les deux dislocations A et B par trois coordonnées, dans un système cartésien, en supposant que A est située sur Ox :

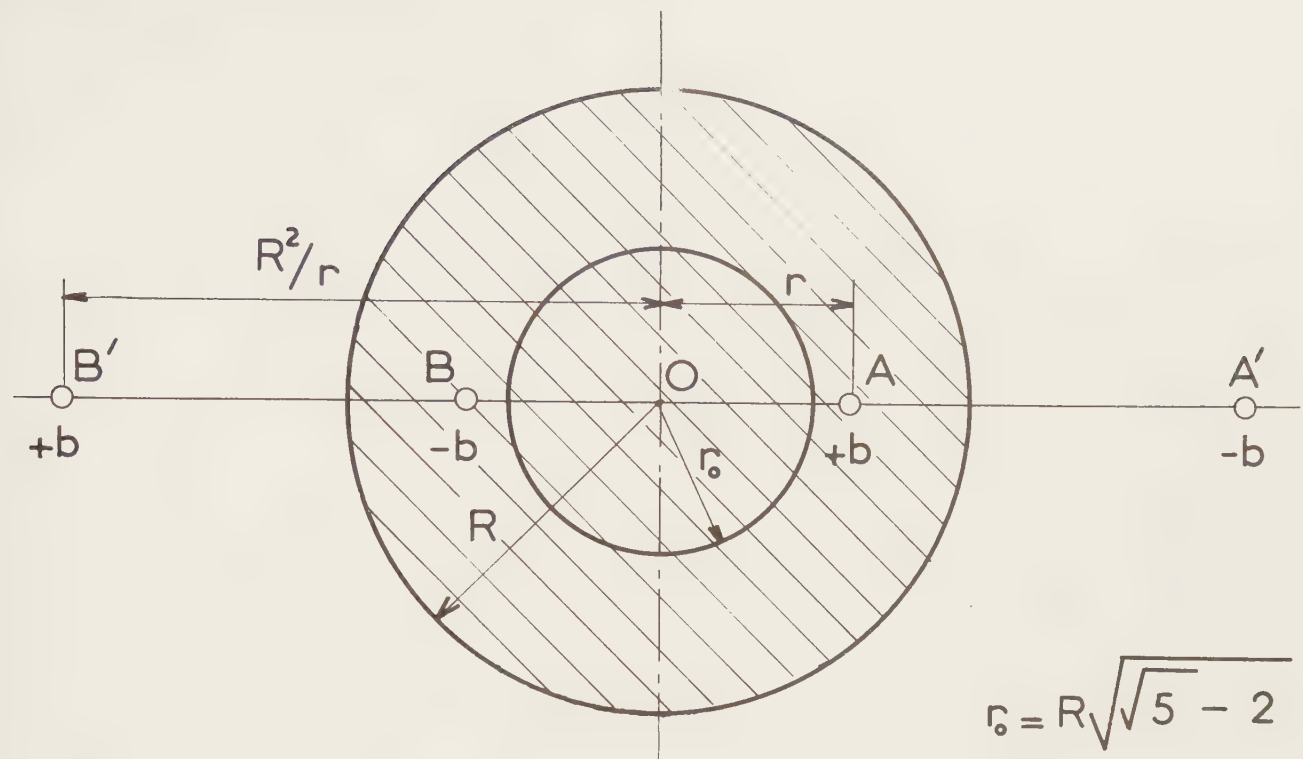


Fig. VI. 1

Dipôle Vis. Diamétral et Symétrique.

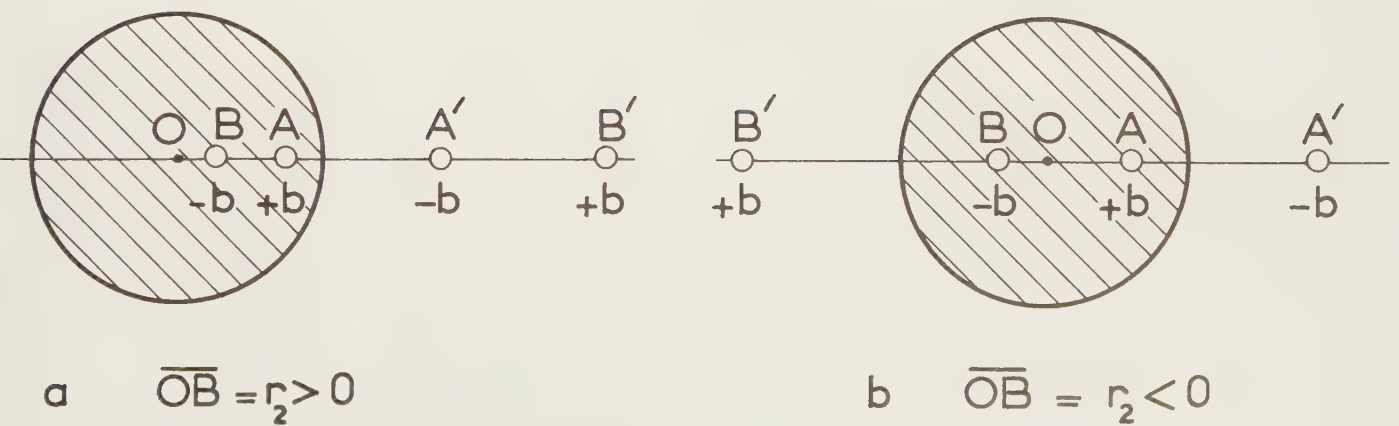


Fig. VI. 2

Dipôle Vis. Diamétral non Symétrique

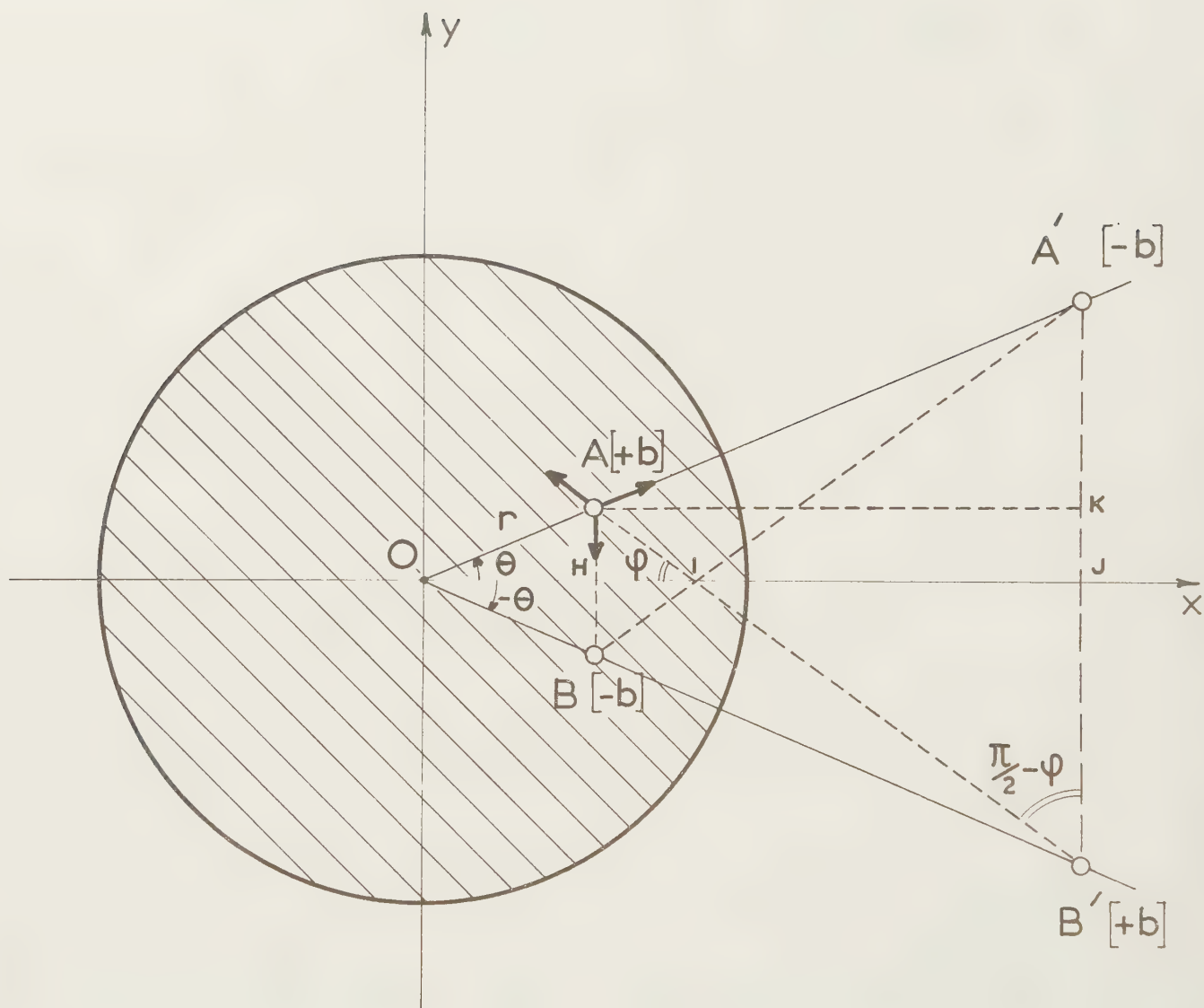
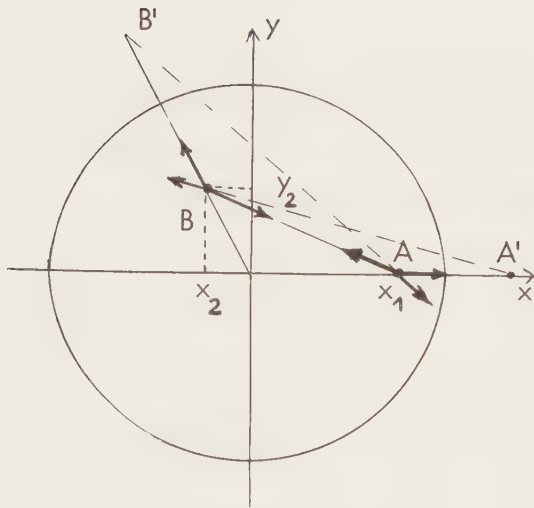


Fig. VI. 3

Dipôle Vis. Non Diamétral et Symétrique



$$A (x_1, 0)$$

$$B (x_2, y_2)$$

L'équilibre aura lieu à condition que les résultantes des forces qui s'exercent sur A et sur B soient nulles. Si l'on projette ces résultantes sur les axes Ox et Oy, on obtiendra 4 équations d'équilibre :

$$(1) \mathcal{R}_{Ox}^A = \frac{\mu b^2}{2\pi} \left[-\frac{1}{x_1 - x_2} + \frac{1}{\frac{R^2}{x_1} - x_1} - \frac{1}{\frac{x_2 R^2}{x_2^2 + y_2^2} - x_1} \right] = 0$$

$$(2) \mathcal{R}_{Oy}^A = \frac{\mu b^2}{2\pi} \left[\frac{1}{y_2} - \frac{1}{\frac{y_2 R^2}{x_2^2 + y_2^2}} \right] = 0$$

$$(3) \mathcal{R}_{Ox}^B = \frac{\mu b^2}{2\pi} \left[\frac{1}{x_1 - x_2} + \frac{1}{\frac{x_2 R^2}{x_2^2 + y_2^2} - x_2} - \frac{1}{\frac{R^2}{x_1} - x_2} \right] = 0$$

$$(4) \mathcal{R}_{Oy}^B = \frac{\mu b^2}{2\pi} \left[-\frac{1}{y_2} + \frac{1}{\frac{y_2 R^2}{x_2^2 + y_2^2} - y_2} + \frac{1}{y_2} \right] = 0$$

Il est clair que $\mathcal{R}_{Oy}^B$ ne pourra s'annuler que si la force-image due à B' est nulle, c'est-à-dire si B se trouve au centre du cristal. Dans ces conditions, l'équation (1) permet de trouver une position d'équilibre instable pour A, à l'abscisse $x = R/\sqrt{2}$, mais l'équation (3) montre que B n'est pas à l'équilibre.

L'équation (2) montre que $\mathcal{R}_{Oy}^A$ ne s'annule que lorsque

$$x_2^2 + y_2^2 = R^2$$

c'est-à-dire lorsque la dislocation B sort du cristal. En conclusion, un dipôle purement vis, non diamétral, non symétrique, ne possède pas de position d'équilibre à l'intérieur d'un whisker.

De l'étude de ces quatre cas, on peut conclure que seule la configuration symétrique et diamétrale possède une famille de positions d'équilibre. Ce résultat provient de la nature radiale des forces qui agissent sur les vis. Lorsque le dipôle n'est pas symétrique et diamétral il ne peut y avoir d'équilibre que si les vecteurs de Burgers sont inégaux. Dans ce cas, évidemment, le couple de torsion sur les extrémités du cristal n'est pas nul et une telle configuration n'entre pas dans le cadre de celles que nous étudions.

5° Cas - Dipôle symétrique par rapport au centre dans un whisker de section carrée.

Soit la configuration représentée sur la figure (VI-4), le dipôle A - B est symétrique par rapport au centre O. chaque dislocations se trouve située sur une apothème du carré IJKL. Chaque face latérale peut être considérée comme un miroir plan. Combina plus, pour chaque dislocation, une image unique comme dans le cas du cristal de section circulaire. Il faudra tenir compte de l'ensemble des images multiples dont les plus simples sont représentées sur la figure (VI-4).

Le côté du carré est égal à $2a$; la distance entre les deux dislocations est $AB = 2x$. Chacune des images multiples est affectée de deux indices. L'indice supérieur indique le rang, compté verticalement par rapport à l'axe Ox , ou l'ordre de réflexion par rapport aux côtés IJ et KL. L'indice inférieur indique l'ordre de réflexion par rapport aux côtés JK et IL. Les images obtenues par réflexion sur les côtés IL et LK sont affectées d'indices correspondants négatifs.

Considérons les forces qui s'exercent au point A. Le système étudié admet l'axe Ox comme axe de symétrie. Il en résulte que la projection dans la direction Oy de la résultante des forces appliquées au point A doit être nulle.

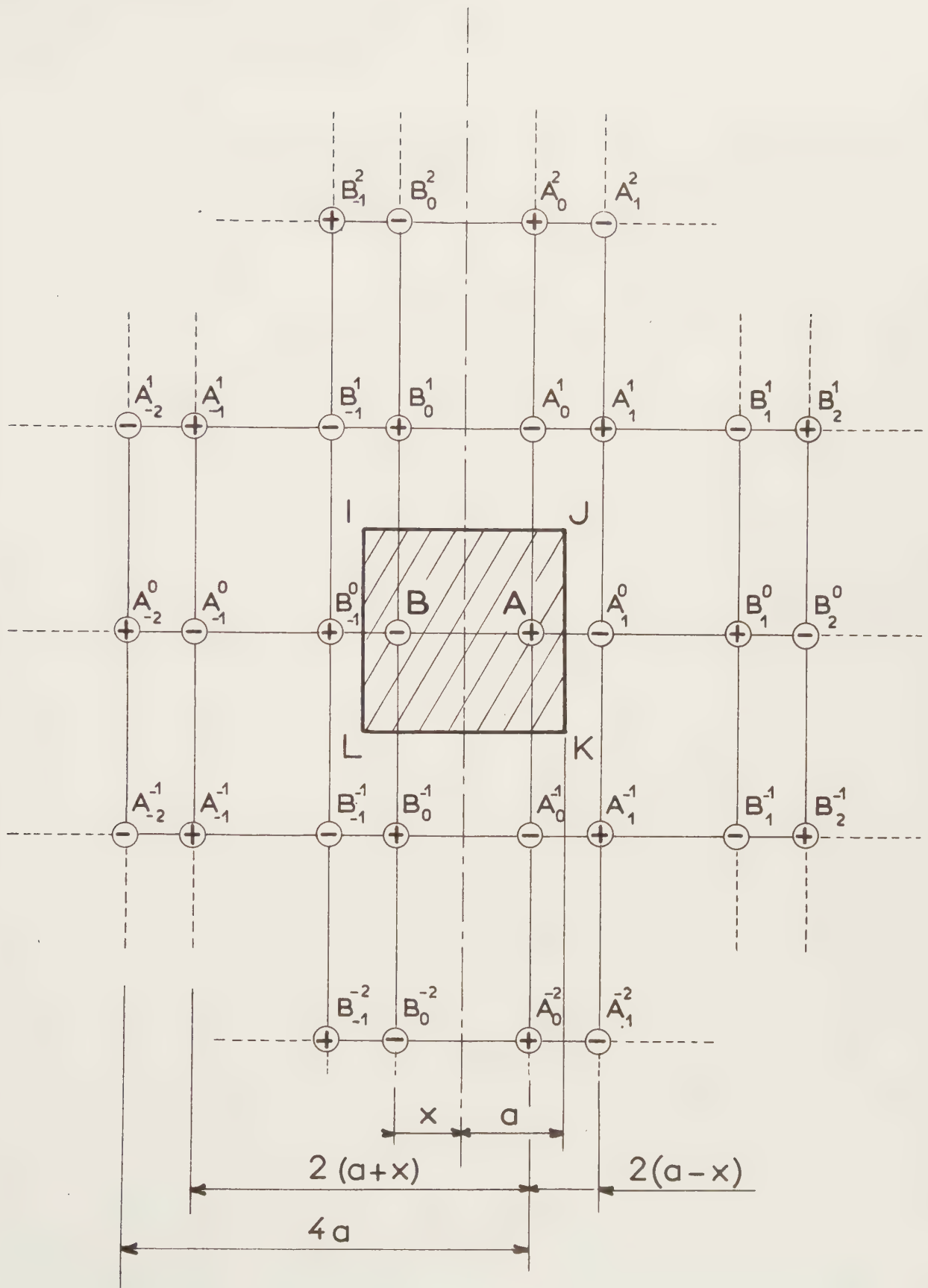


Fig. VI -4

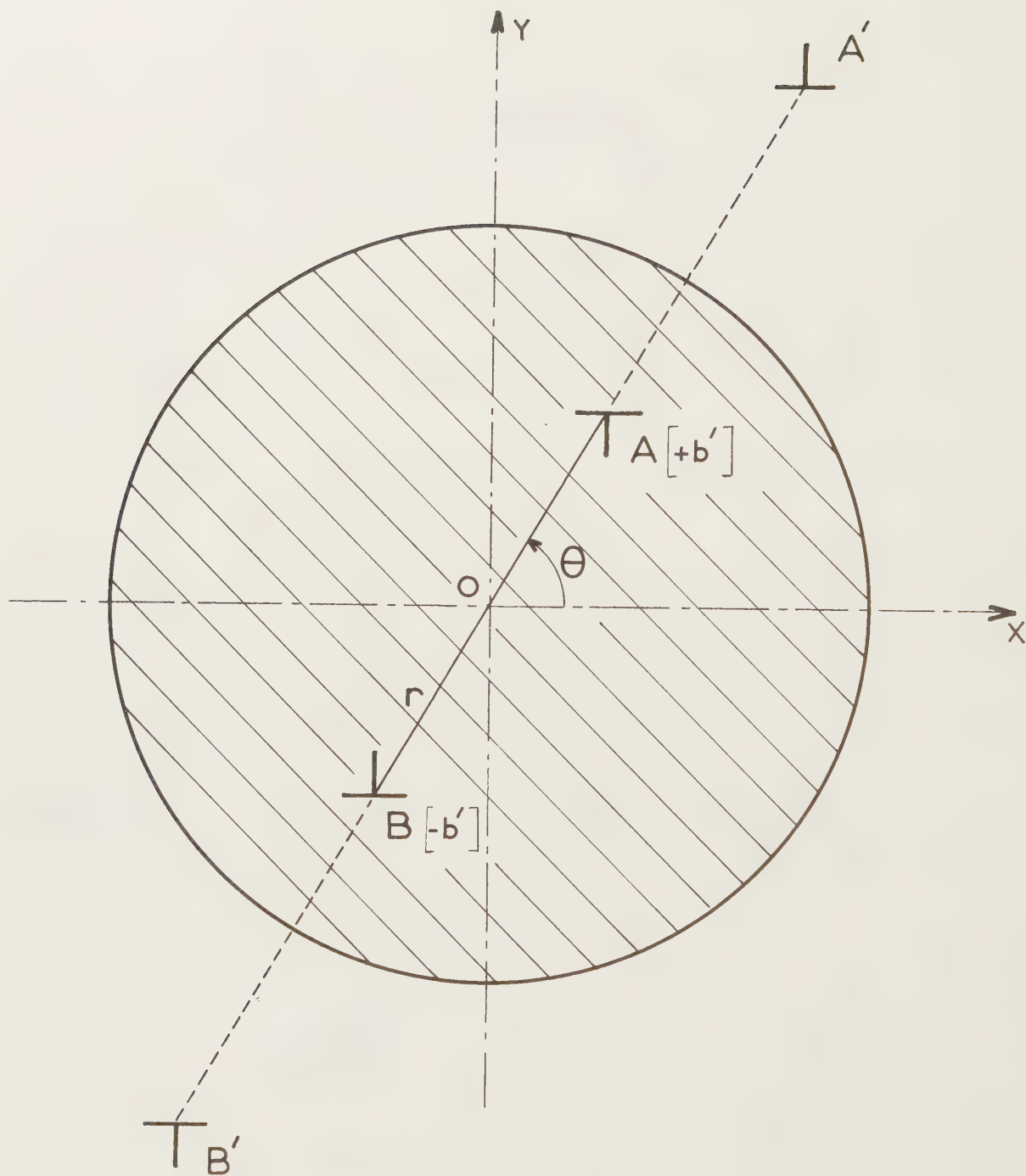


Fig. VI. 6

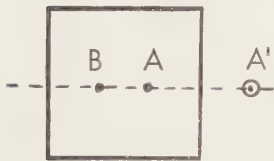
Il reste à étudier R_{Ox}^A c'est-à-dire la projection sur Ox de la résultante des forces appliquées au point A. Toujours par raison de symétrie on se contentera d'évaluer les forces dues aux dislocations-images d'ordonnée positive.

Les calculs sont développés dans l'appendice N°3, ils conduisent à une position d'équilibre instable pour :

$$x/a \simeq 1/2$$

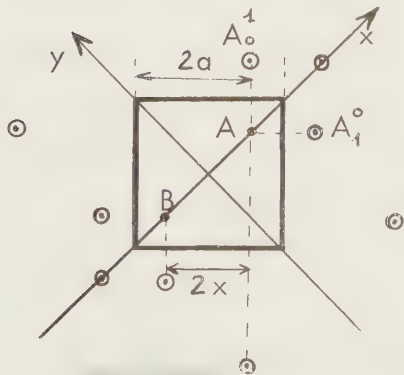
L'étude de l'équilibre d'un dipôle dans un cristal de section carrée a donc un double intérêt :

- 1 - le résultat justifie un calcul approché dans l'approximation la plus simple. Supposons que A soit soumise uniquement à l'action de B et de sa première image A_1^o , la distance d'équilibre est alors :



$$x = \frac{AB}{2} = 0,5 a.$$

De même, si les deux dislocations sont disposées symétriquement sur une diagonale du carré (Fig. VI-5) on obtiendra une bonne approximation de la distance d'équilibre en négligeant l'influence des images, sauf celles de A_0^1 et A_1^o sur A.



(Fig. VI-5)

La résultante des forces dans la direction Oy est nulle puisque Ox est axe de symétrie. La résultante dans la direction Ox est :

$$R_{Ox}^A = \frac{\mu \cdot b^2}{2\pi \sqrt{2}} \left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{2x} \right]$$

soit $AB = 2\sqrt{2} \cdot x = 0,94 a$, la distance d'équilibre est :

$$\frac{AB}{2} = 0,47 a.$$

2 - les résultats obtenus diffèrent de moins de 2 % de ce qu'on obtient dans l'étude d'un cristal de section circulaire. On voit donc que l'erreur commise est minime lorsqu'on fait les calculs dans l'hypothèse d'une section circulaire, bien qu'en réalité les whiskers aient des sections polygonales.

β) Dipôle purement coin.

Nous revenons à l'hypothèse d'un whisker de section circulaire, qui pour être un peu moins proche de la réalité, conduit cependant à des calculs plus simples et permet d'associer une image unique à chaque dislocation. L'action exercée par la surface sur une dislocation-coin peut être traitée par la méthode des images, bien que dans ce cas elle ne soit qu'une approximation.

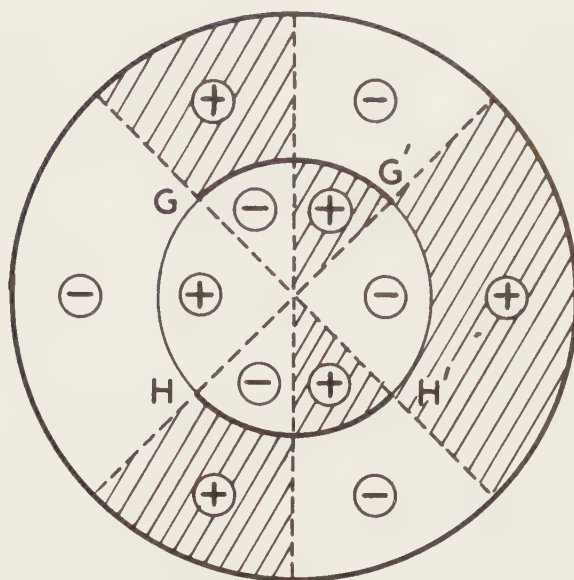
La configuration étudiée est diamétrale et symétrique ; chaque dislocation a son plan de glissement parallèle à l'axe Ox. (Fig. VI-6). Soient R_{ox}^c , et R_{oy}^c , les projections, dans la direction du glissement et de la montée, de la résultante des forces qui s'exercent sur la dislocation A. Le calcul de ces projections est donné dans l'appendice N°4.

Comme dans le cas du dipôle vis, le cercle de centre O et de rayon $r = 0,48 R$ est une famille de positions d'équilibre pour le dipôle.

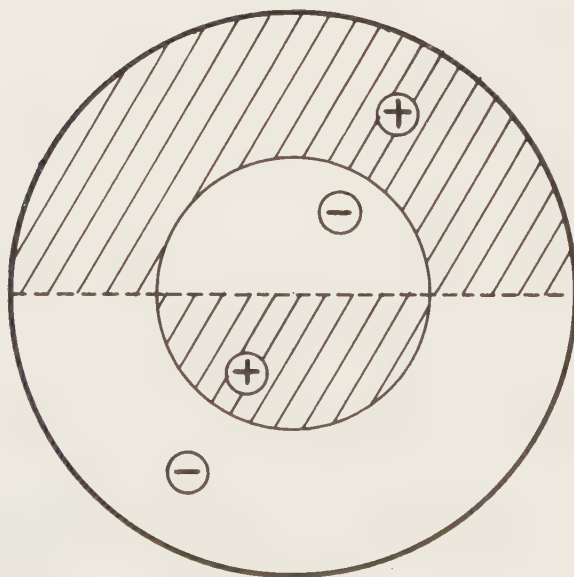
L'étude des signes de R_{ox}^c et R_{oy}^c au voisinage des positions d'équilibre conduit au schéma de la figure (VI-7). Sur tout le cercle, l'équilibre est instable dans la direction de la montée. Sur les arcs GG' et HH' seulement, l'équilibre est stable dans la direction du glissement.

γ) Dipôle mixte.

Considérons une paire de dislocations parallèles ayant des vecteurs de Burgers égaux et de signes opposés. Soient $\vec{b}$ et $-\vec{b}$ les vecteurs de Burgers des composantes vis, dirigées parallèlement à l'axe du cristal. Soient $\vec{b}^i$ et $-\vec{b}^i$ les vecteurs de Burgers des composantes coins (Fig. VI-8 a). Les interactions mixtes sont nulles car le produit scalaire $\vec{b} \cdot \vec{b}^i$ est nul.



Signe de $\mathcal{R}_{ox}^c$



Signe de $\mathcal{R}_{oy}^c$

Fig. VI.7

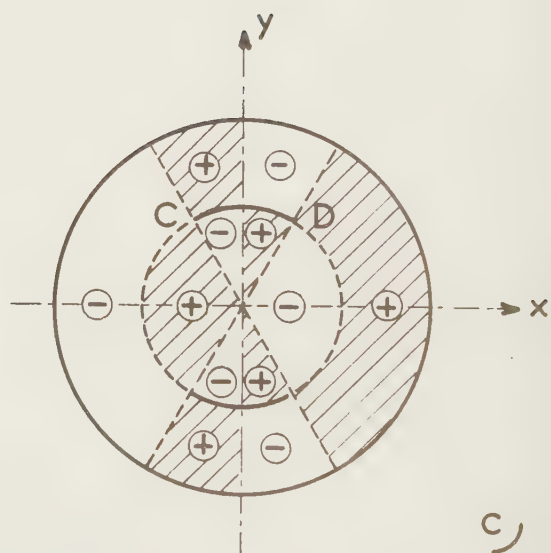
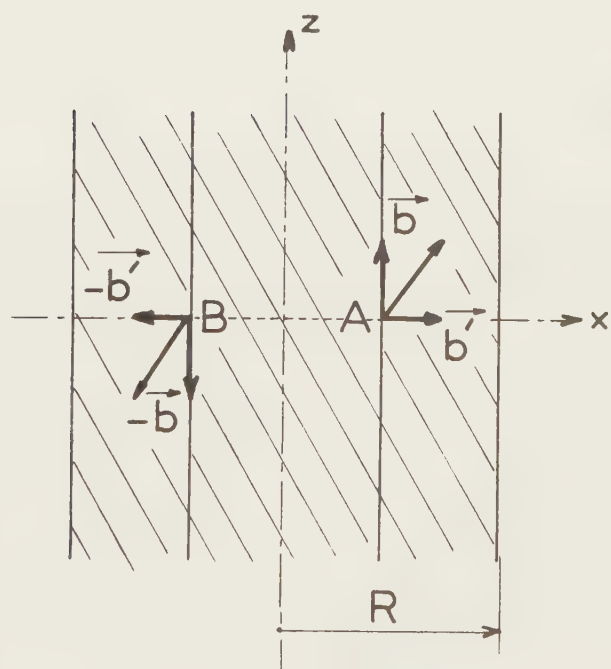
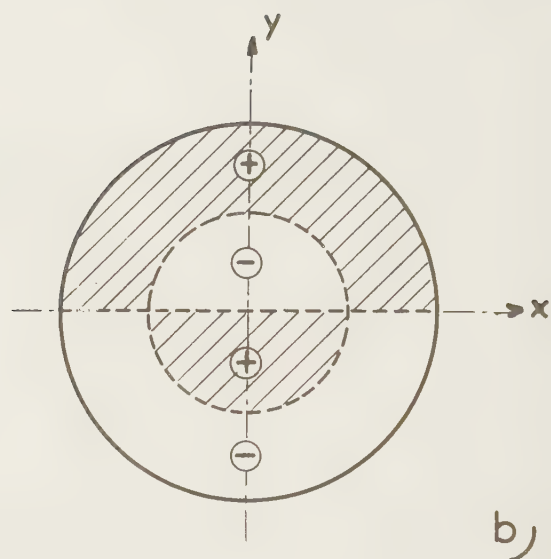
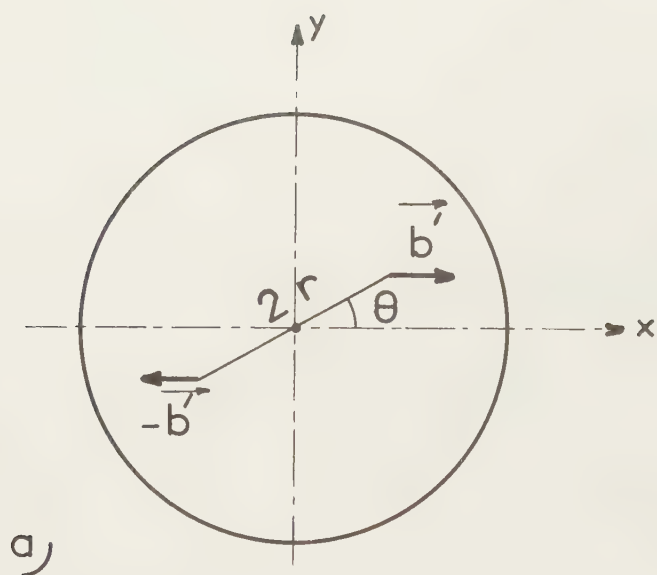
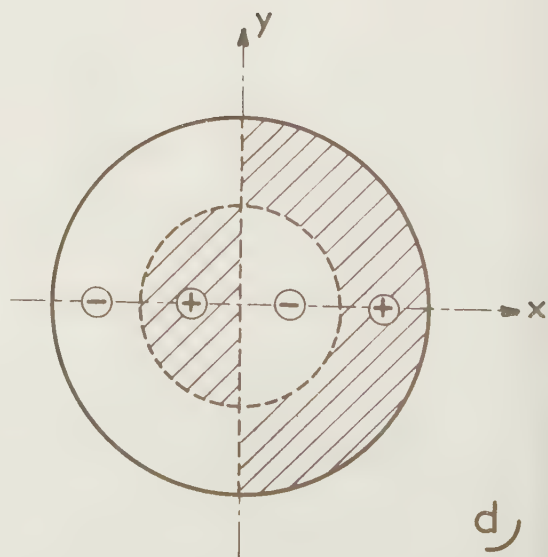


Fig. VI-8

b) ----Lieu des points tels que $F_{oy}=0$

c) $K \gg 1$ ----Lieu des points tels que $F_{ox}=0$

d) $K < 1$ ----Lieu des points tels que $F_{ox}=0$



Le dipôle envisagé est diamétral et symétrique par rapport au centre du cristal. La résultante des forces exercées au point A peut s'exprimer en fonction des forces calculées dans l'étude du dipôle vis et du dipôle coin.

On aura donc, dans la direction du glissement des composantes coin :

$$\bar{F}_{ox} = R_{ox}^c + R^v \cdot \cos \theta$$

cf. équation (1)(A- α -1° Cas) et équations (1) et (2)(A- β , Appendice N°4)

De même, dans la direction de la montée :

$$F_{oy} = R_{oy}^c + R^v \cdot \sin \theta$$

soit en posant :

$$K = \frac{b'^2}{b^2(1-\nu)}$$

on a :

$$F_{ox} = \frac{\mu b^2 \cos \theta}{2\pi} \left[-\frac{1}{2r} + \frac{1}{\frac{R^2}{r} - r} + \frac{1}{\frac{R^2}{r} + r} \right] \left[1 + K \cos 2\theta \right]$$

et

$$F_{oy} = \frac{\mu b^2 K \sin \theta}{2\pi} \left[-\frac{1}{2r} + \frac{1}{\frac{R^2}{r} - r} + \frac{1}{\frac{R^2}{r} + r} \right] \left[2 + \frac{1}{K} + \cos 2\theta \right]$$

$$1^\circ - F_{ox} \text{ s'annule si : } r = R \sqrt{\sqrt{5} - 2}$$

$$\text{ou si : } \theta = \pi/2 + k\pi$$

$$\text{ou encore si : } \theta = 1/2 \text{ Arc Cos } (-1/K)$$

à la condition que $K \geq 1$ (Fig. VI-8 c). Lorsque $K \rightarrow \infty$, on peut vérifier qu'on retrouve bien la valeur $\theta = \pi/4 + k \pi/2$ déjà trouvée dans l'étude du dipôle coin.

Si $K < 1$ (Fig. VI-8d), le facteur $(1 + K \cos 2\theta)$ est toujours positif.

$$2^\circ - F_{oy} \text{ s'annule si : } r = R \sqrt{\sqrt{5} - 2} ,$$

$$\text{ou si : } \theta = k\pi \quad . \quad (\text{Fig. VI-8 b})$$

Le cercle de centre O et de rayon $r = R \sqrt{\sqrt{5} - 2}$ est encore une position d'équilibre, comme dans les cas précédents.

L'étude des signes de F_{ox} et F_{oy} conduit aux figures (VI-8 b, c) lorsque K est supérieur à 1. L'équilibre est stable dans la direction du glissement si A se trouve sur l'arc CD (en traits plein sur la figure VI-8 c) L'équilibre est toujours instable dans la direction de la montée des composantes coins.

Lorsque K est inférieur à 1, le signe de F_{ox} est représenté dans la figure (VI-8d). L'équilibre est toujours instable.

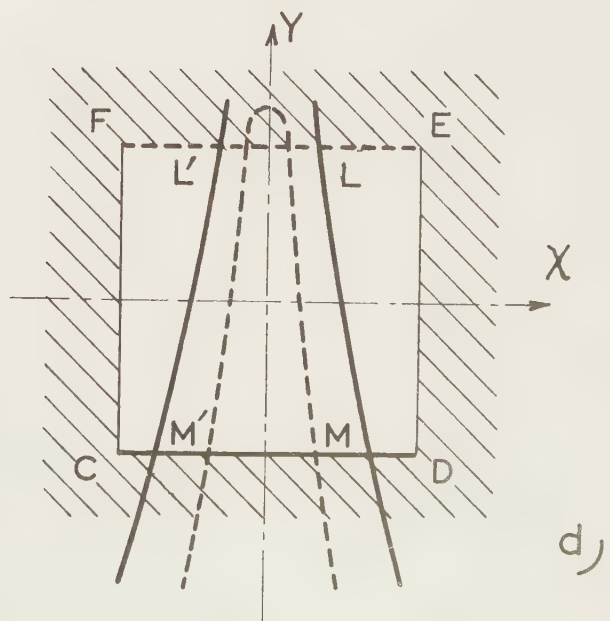
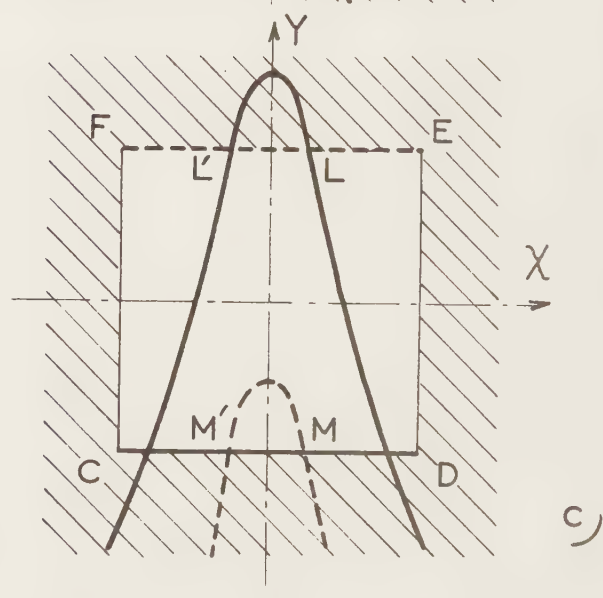
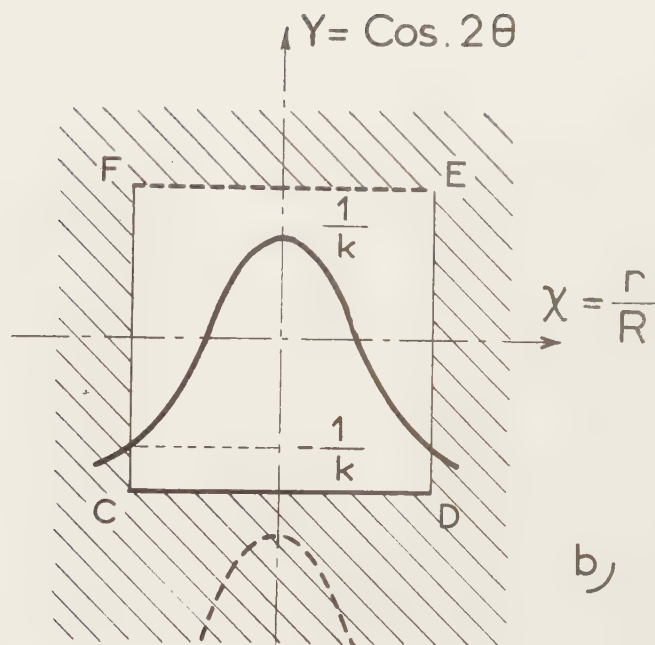
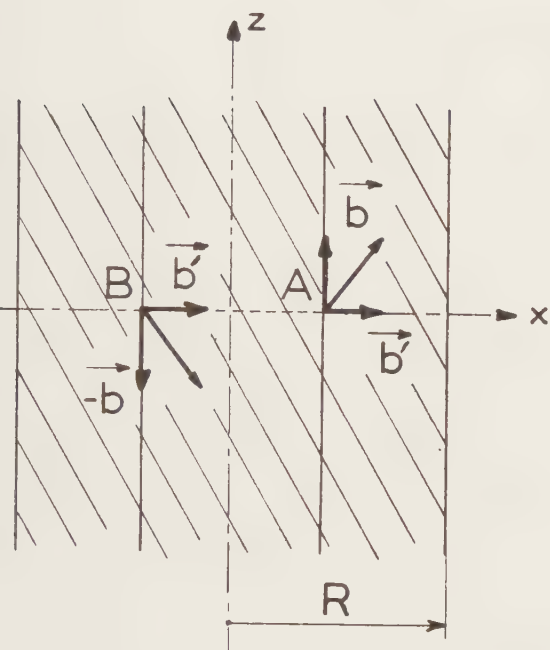
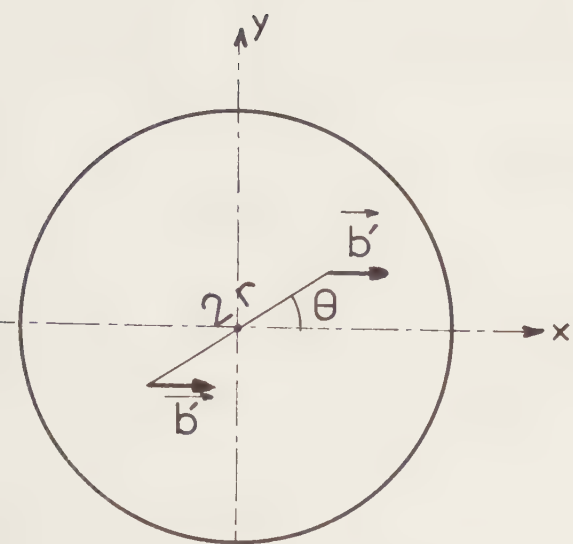
δ) Paire de dislocations parallèles, de composantes vis égales et de signes opposés, de composantes coins égales et de même signe.

Le système étudié est diamétral (Fig. VI-9 a). On projette sur les axes les résultantes des forces qui s'exercent au point A, et on cherche les valeurs de r et de θ qui annulent ces projections R_{ox} et R_{oy} . Les calculs sont développés dans l'appendice N°5.

Dans le cas seulement où $0 < K < 1$ on obtient deux couples de positions d'équilibre LL' et MM' (Fig. VI-10). Seule la position MM' est stable dans la direction du glissement.

Dans ce cas, les composantes coins occupent des positions relatives analogues ($\theta = \frac{\pi}{2}$) à celles occupées par un dipôle coin à l'équilibre dans un cristal de dimensions infinies. Cependant, la distance d'équilibre entre leurs plans de glissement n'est plus quelconque, elle est égale à :

$$AB = 2R \sqrt{\frac{\sqrt{5 + 2K - 3K^2} - 2}{1 + 3K}}$$



g VI-9

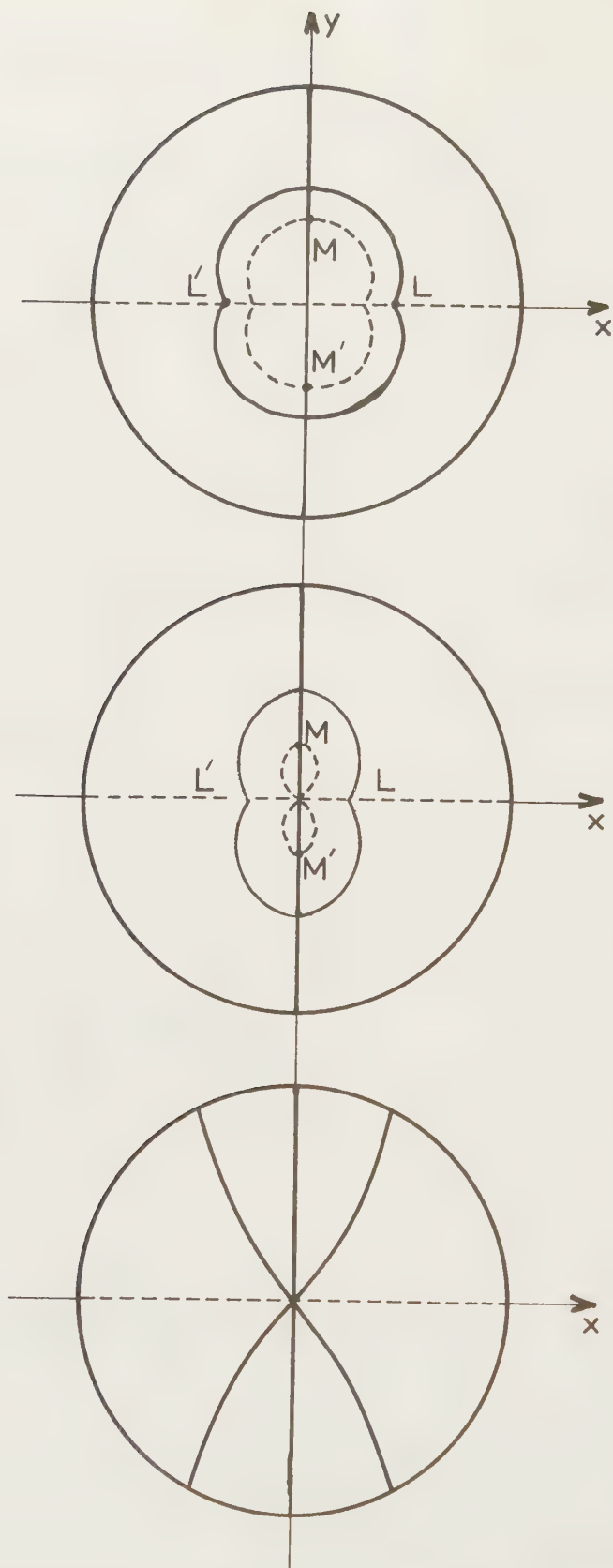
), $K > 1$

), $\frac{1}{3} < K < 1$

), $0 < K < \frac{1}{3}$

— Lieu des points tels que $R_{O\bar{x}} = 0$

— Lieu des points tels que $R_{O\bar{y}} = 0$



$$K < 1/3$$

$$1/3 < K < 1$$

$$K > 1$$

Fig. VI. 10

—— Lieu des points tels que : $\mathcal{R}_{ox} = 0$

----- Lieu des points tels que $\mathcal{R}_{oy} = 0$

TABLEAU N° 1 (VI)

NATURE DES DISLOCATIONS	DIPOLE - VIS				DIPOLE - COIN	DIPOLE - MIXTE	2 DISLOCATIONS // Ayant des comp. vis éga- les et de signes opposés Des comp. coins égales.
	Diamétral Symétrique	Diamétral Non Symétrique	Non diamétral Symétrique	Non diamétral Non symétrique			
Possèdent une position d'équilibre	OUI	NON	NON	NON	OUI	OUI	OUI
Equilibre stable dans la direction du glissement.	NON				OUI	OUI	OUI
A condition que :						$k > 1$	$k < 1$
Coordonnées de ces positions d' équilibre :	$r = R\sqrt{5-2}$ $\varphi = \pi$				$r = R\sqrt{5-2}$ $\frac{\pi}{4} < \theta < \frac{3\pi}{4}$ $\frac{5\pi}{4} < \theta < \frac{7\pi}{4}$	$r = R\sqrt{5-2}$ $\theta = \frac{1}{2} \text{Arc Cos.} \left(-\frac{1}{k}\right)$	$M \left\{ \begin{array}{l} r = R\sqrt{\frac{-2+\sqrt{5+2k-3k^2}}{-2+\sqrt{5+2k-3k^2}}} \\ \theta = \frac{\pi}{2} \end{array} \right.$ $M \left\{ \begin{array}{l} r = R\sqrt{\frac{-2+\sqrt{5+2k-3k^2}}{-2+\sqrt{5+2k-3k^2}}} \\ \theta = \frac{3}{2}\pi \end{array} \right.$
Position d'équilibre stable dans la direc- tion du glissement et de la montée :	NON	NON	NON	NON	NON	NON	NON

Les résultats obtenus pour un whisker de section carrée , sont sensiblement les mêmes que pour un cristal de section circulaire;
ils ne sont pas reportés dans ce tableau.

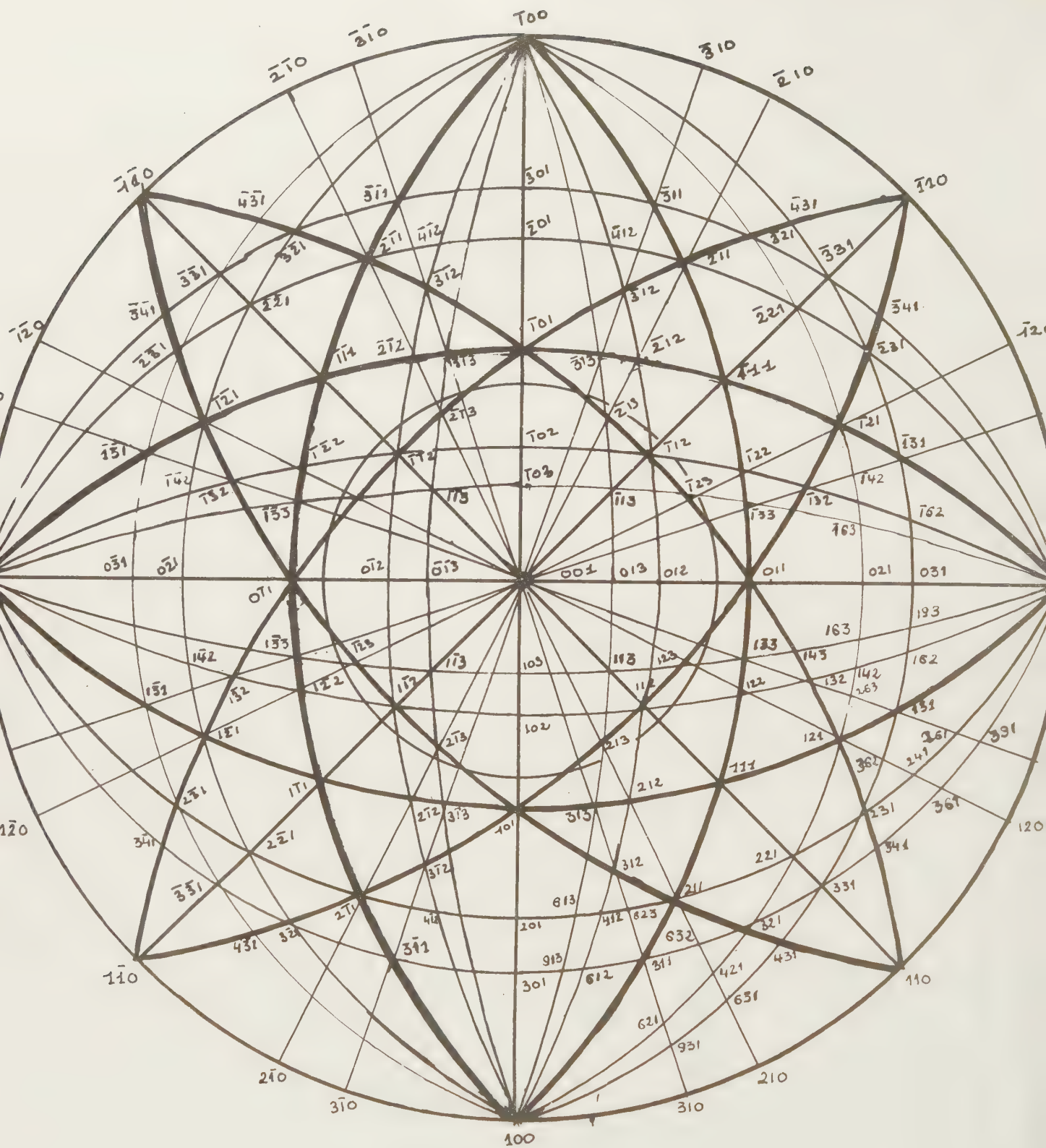


Fig. VI-11

ξ) Résumé.

Les résultats acquis ci-dessus sont consignés dans le tableau récapitulatif N°1. On voit que, si les dislocations possèdent une composante coin, on peut obtenir des états d'équilibre stable dans la direction du glissement. Si elles sont purement vis, l'équilibre est toujours instable.

B - COMPARAISON AVEC L'EXPERIENCE.

α) Compatibilité des observations de Müller avec les conditions de stabilité prévues.

Comparons les résultats des expériences de Müller, au cours desquelles semble apparaître une paire de dislocations vis de signes opposés avec les données du tableau N°1.

La distance d'équilibre observée par Müller est de l'ordre de $100 \text{ \AA}$, pour des whiskers de fer ayant des diamètres de l'ordre de 10μ , attaqués par voie électrolytique jusqu'à ce que le rayon de la pointe soit d'environ $1000 \text{ \AA}$. Il est bien évident que la distance d'équilibre observée, ne peut correspondre à celle prévue dans le cas d'un dipôle. Elle est environ dix fois plus faible.

Appliquons les valeurs trouvées par Müller à notre relation donnant la distance d'équilibre dans le dernier cas (A, δ). Si l'on fait :

$$r = 50 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad R = 1000 \text{ \AA} ,$$

dans l'équation

$$r = R \sqrt{\frac{-2 + \sqrt{5 + 2K - 3K^2}}{3K + 1}}$$

on obtient :

$$K = 0,980.$$

ce qui est compatible avec la condition de stabilité établie dans ce cas, à savoir :

$$0 < K < 1 .$$

Mais les observations de Müller s'appliquent à des whiskers de fer d'axe $[001]$. Dans ce cas, (cf. Tableau N°2), la condition de stabilité correspondant au système du paragraphe (A, δ) , implique que chaque dislocation soit une superdislocation. Il est donc très peu probable que ce système existe à l'équilibre.

β) Conséquences imposées par la condition de stabilité sur les dislocations d'un cristal réel.

1 - Dipôle mixte.



Un dipôle mixte pourra exister dans un whisker si :

$$K \geq 1, \text{ soit } \left| \frac{\vec{b'}}{\vec{b}} \right| \geq \sqrt{1 - \nu}$$

Posons : $\text{Tg } \alpha = \left| \frac{\vec{b'}}{\vec{b}} \right|$

α est l'angle que fait l'axe du whisker avec la direction du vecteur de Burgers résultant $\vec{B}$ de

chaque dislocation. La condition de stabilité s'écrit encore :

$$\text{tg } \alpha \geq \sqrt{1 - \nu}$$

- Whisker d'axe $[001]$.

Il faut chercher les directions des vecteurs $\vec{B}$ qui permettent de satisfaire à la condition de stabilité. Ces directions font avec $\vec{b}$ un angle α tel que :

$$\alpha \geq \text{Arc tg } \sqrt{1 - \nu}$$

Pour les déterminer, il suffit de tracer, sur une projection stéréographique de référence (001) du système cubique, un cercle correspondant à l'angle :

$$\alpha_0 = \text{Arc tg } \sqrt{1 - \nu}$$

qui délimite deux domaines angulaires.

Les points de la projection perçant la sphère à l'intérieur de la

TABLEAU N°2 (VI)

Système	Whisker d'axe	Dislocations qui vérifient la condition $\frac{b'}{b} \geq \sqrt{1-\nu}$	Dislocations qui vérifient la condition $\frac{b'}{b} < \sqrt{1-\nu}$
CUBIQUE CENTRÉ	$[100]$	$a/2 [111]$	Superdislocation
	$[110]$	Superdislocation	$a/2 [111]$
	$[111]$	$a/2 [111]$	Superdislocation
CUBIQUE A FACES CENTRÉES	$[100]$	$a/2 [110]$	Superdislocation
	$[110]$	$a/2 [110]$	Superdislocation
	$[111]$	Superdislocation	$a/2 [110]$

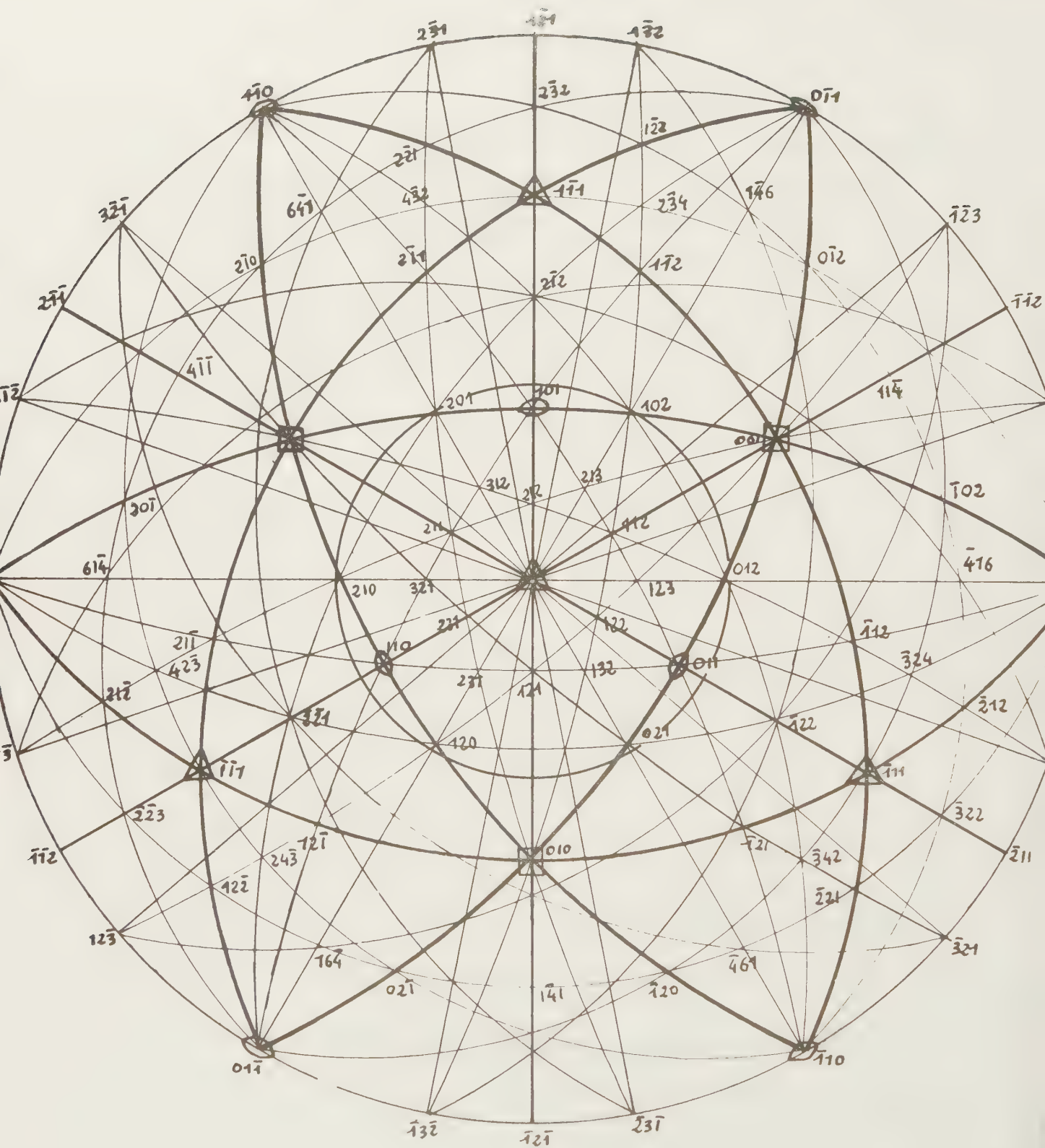


Fig. VI-12

couronne correspondant à : $\alpha > \text{Arc tg} \sqrt{1 - \nu}$, sont des directions possibles pour $\vec{B}$, vérifiant la condition de stabilité. Cette opération est réalisée sur la figure (VI-11), pour laquelle : $\nu_{\text{fer}} = 0,29$ soit $\alpha \geq 40^\circ$.

Un grand nombre de directions cristallographiques sont compatibles avec la condition de stabilité, mais parmi elles, dans le système cubique centré, les directions $[111]$ sont les plus probables, car elles correspondent à des dislocations unitaires. Les autres directions correspondraient à des superdislocations, d'énergie élevée, donc peu probables.

- Whisker d'axe $[111]$.

Les dislocations unitaire, du type $a/2 [111]$ vérifient la condition de stabilité, dans le cas du système cubique centré (Fig. VI-12)

2 - Système de deux dislocations parallèles, ayant les vecteurs de Burgers de leurs composantes coins égaux, les vecteurs de Burgers de leurs composantes vis égaux et de signe opposé.

Nous savons que ce système possède une position d'équilibre stable à condition que :

$$0 < K < 1 \quad , \text{ soit } \left| \frac{\vec{b}_1}{\vec{b}} \right| < \sqrt{1 - \nu} \quad , \text{ soit encore :}$$

$$\alpha < \text{Arc tg} \sqrt{1 - \nu}$$

On détermine ainsi sur les projections de référence, le disque intérieur au cercle correspondant à :

$$\alpha_0 = \text{Arc tg} \sqrt{1 - \nu}$$

Ce cas est complémentaire du précédent. Le tableau N°2 illustre les principales possibilités pour les deux cas.

C - ETUDE DES COMBINAISONS POSSIBLES DE DEUX DISLOCATIONS

UNITAIRES DU TYPE $a/2 [111]$ DANS UN WHISKER D'AXE $[001]$

(Réseau cubique centré)

Cherchons si des assemblages de deux dislocations du type $a/2 [111]$, parallèles à l'axe $[001]$, ne peuvent, dans certains cas, occuper des positions d'équilibre stable.

On peut dénombrer toutes les combinaisons possibles de deux dislocations de ce type. Nous en trouvons 36 au total, dont 30 peuvent s'éliminer par raison de symétrie, 2 parce qu'elles rentrent dans le cadre des configurations déjà étudiées, et 3 parce que les composantes vis ont des vecteurs de Burgers égaux et de même signe. Le seul cas restant est celui de la combinaison (Fig. VI-13):

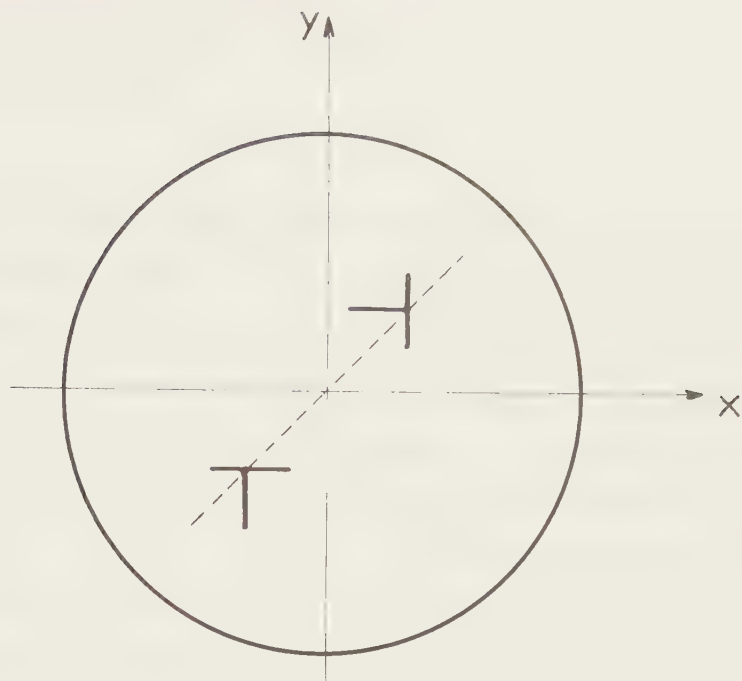
$$a/2 [111] \quad \text{et} \quad a/2 [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$$

Les composantes coins des vecteurs de Burgers dans les directions $[110]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$ sont perpendiculaires et ont même longueur. On suppose que l'interaction entre les composantes coins est nulle. Ce n'est qu'une approximation. On utilise encore les dislocations images pour déterminer l'interaction entre lignes de dislocations et surface libre. On projette ensuite l'ensemble des forces sur des axes parallèles aux directions de glissement et de montée.

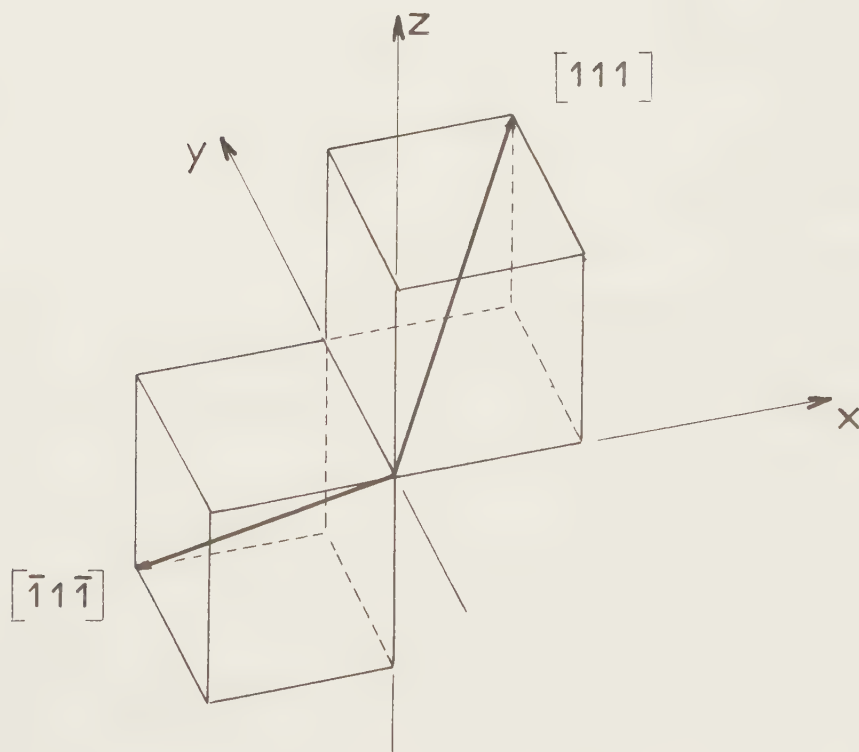
Le calcul montre qu'il n'existe pas de position d'équilibre. Les valeurs de r qui annulent la résultante des forces selon Oy n'annulent pas la résultante selon Ox et inversement.

D - CONCLUSION

Nous avons montré que la présence d'une paire de dislocations parallèles, ayant des composantes vis égales et de signes opposés n'est pas impossible dans une trichite.



a) Disposition des composantes coin dans la configuration III



b) Directions des vecteurs de Burgers dans la configuration III.

Fig. VI-13

Nos calculs conduisent à des cas où la paire de dislocations peut être stable (dans le sens du glissement). Or, le cas observé par Müller ne peut correspondre à aucune des possibilités que nous avons étudié, car il ferait intervenir des superdislocations.

Il est vrai que ce système n'apparaît expérimentalement qu'en microscopie par ionisation de champ, où la pointe émissive subit des contraintes extrêmement élevées.

Müller supposait que la paire de dislocations préexistait dans le whisker et que ses expériences permettaient de la déceler. On peut tout aussi bien penser que les tensions exercées sur la pointe sont capables, de créer une paire de dislocations.

En effet, il a été démontré par Rose (63) qu'une minuscule aspérité sur la surface, ou une variation de courbure de la pointe, crée des variations locales du travail de sortie. Les aspérités déforment les lignes équipotentielles et les compriment à leur voisinage. Cela produit une augmentation locale du champ et peut avoir pour conséquence une émission plus intense ou un grandissement plus élevé.

Rose calcule que le champ F , à la surface d'une minuscule bosse hémisphérique, est trois fois plus élevé que sur le substrat à son voisinage. On conçoit, dès lors, que la contrainte à laquelle est soumise l'unité de surface émissive :

$$\sigma = \frac{1}{8\pi} \left(\frac{F}{300} \right)^2 \text{ dynes/cm}^2$$

soit neuf fois plus élevée sur l'aspérité qu'à son voisinage proche. La frontière est donc le siège de contraintes de cisaillement très intenses, capables de créer une paire de dislocations.

Un autre argument en faveur de cette hypothèse est le fait que la paire de dislocations disparaît lorsqu'on arrache par évaporation, une vingtaine de couches réticulaires. Müller interprète cette disparition en

en supposant que les deux dislocations ont migré par montée et se sont annihilées réciproquement. On peut penser, au contraire, que la paire de dislocations n'était qu'un phénomène superficiel, créé uniquement dans la petite région extrême de la pointe, soumise à des tensions de l'ordre de 10^{11} dynes/cm². Dans ces conditions, la paire disparaît après l'enlèvement des premières couches de surface et n'a plus de raison de se reformer puisque l'évaporation élimine les défauts et fournit des pointes à courbure bien uniforme.

Dans l'étude précédente, nous avons utilisé conjointement deux approximations (celle de la force image, pour traiter l'interaction des composantes coins et de la surface libre, d'une part, et l'approximation assimilant le réseau cristallin à un milieu continu, mécaniquement isotrope, d'autre part.). Il est fort possible qu'en réalité, les distances d'équilibre diffèrent un peu des valeurs que nous avons trouvées.

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons tout d'abord étudié la croissance des whiskers métalliques par réduction d'halogénures solides.

Nous avons montré :

- que cette croissance pouvait se produire sur des monocristaux. Cette particularité s'est révélée extrêmement utile dans la suite des expériences, car elle a permis d'obtenir la reproductibilité des phénomènes observés. En outre, l'emploi d'un monocristal permet de se placer dans des conditions plus simples ; on connaît mieux sa structure et ses défauts on pourra déceler les relations entre ces derniers et la formation des whiskers.
- que la croissance filamentaire se produit selon deux mécanismes distincts qui se succèdent au cours du temps :
 - addition de matière à la base du whisker,
 - addition de matière à son extrémité libre.
- que le nombre de whiskers par unité de surface augmente lorsque le cristal d'halogénure a été préalablement soumis à une forte irradiation aux rayons X.
- que le nombre et la longueur moyenne de whiskers par unité de surface augmente lorsque le cristal d'halogénure est soumis, pendant la réduction, à un champ électrique de quelques Volts/cm.

Cette activation de la croissance sous l'influence d'un champ électrique met en évidence le rôle joué par la migration des ions dans la formation d'un whisker. Cependant, il nous manque encore trop de données quantitatives sur la mobilité et le coefficient de diffusion des ions pour interpréter cet effet.

En ce qui concerne la recherche des dislocations dans les whiskers préparés :

- nous avons mis au point une méthode originale de recherche indirecte d'une éventuelle dislocation axiale. Les résultats de cette étude nous ont permis de conclure à l'absence de cette dislocation, en accord avec les résultats d'une étude directe réalisée au grand microscope électronique de Toulouse.
- nous avons étudié les possibilités de stabilité d'une paire de dislocations telles que la somme des vecteurs de Burgers de leurs composantes vis soit nulle. Dans certains cas, le calcul conduit à des positions d'équilibre stable dans la direction du glissement, mais toujours instable dans la direction de la montée.

L'ensemble des renseignements acquis nous conduit à éliminer le modèle de Sears - Brenner pour les whiskers se formant sur halogénure solide puisque :

- Ils poussent par la base,
- ils ne contiennent pas de dislocation.

Il reste donc à expliquer leur croissance par un mécanisme de diffusion dans le substrat. Nous avons vu que les modèles proposés ont le défaut de postuler une oxydation locale pour expliquer l'augmentation spontanée de surface. En effet, des métaux très difficilement oxydables comme l'Or ou le Platine fournissent cependant des "proper-whiskers"(64)

Nos expériences à parti de Cu Cl réduit sous hydrogène infirment aussi cette hypothèse, et ne permettent pas de croire à la présence d'oxyde.

PERSPECTIVES.

L'étude détaillée de la croissance filamentaire en fonction du traitement antérieur du monocristal support doit permettre d'obtenir des renseignements utiles sur les défauts responsables de la formation des whiskers.

De même, dans le cas de la croissance activée par un champ électrique, il sera nécessaire de déterminer quels ions contribuent à la conductivité et de mesurer, si possible, leur mobilité.

Enfin, dans un but pratique, la méthode qui consiste à activer la croissance en soumettant un cristal d'halogénure à un champ électrique pourra être appliquée à des halogénures de métaux réfractaires pour tenter d'obtenir des whiskers. En effet, les trichites de métaux réfractaires n'existent pas (+), et présenteraient un grand intérêt pour la fabrication de matériaux composites.

Les diagrammes de Kikuchi contiennent un grand nombre d'informations dont seule une partie est exploitée actuellement. D'une figure de diffraction nous pouvons déduire la structure du cristal et son orientation à quelques minutes près, mais nous ne savons interpréter ni les structures fines de lignes ni le dédoublement de la largeur des bandes.

Une théorie qui rendrait compte rigoureusement de la distribution d'intensité dans un diagramme de Kikuchi reste encore à faire.

Enfin, comme nous l'avons mentionné au chapitre V, il serait très intéressant d'utiliser des whiskers pour effectuer des mesures précises de la distance d'extinction ξ_g , en microscopie à haute tension.

(+) On sait seulement fabriquer des whisker d'alumine (α - Al_2O_3) et de Al N qui ont des points de fusion très élevés.

— APPENDICES —

APPENDICE N°1

Dipôle diamétral et non symétrique. (A, α , 2° Cas).

On pose : $\overline{OA} = r_1$, $\overline{OB} = r_2$, (cf. Fig. VI-2).

On suppose : $r_1 > |r_2|$

Résultante des forces appliquées au point A:

$$R_A = \frac{\mu b^2}{2\pi} \left[-\frac{1}{r_1 - r_2} - \frac{1}{r_1 - \frac{R^2}{r_1}} + \frac{1}{r_1 - \frac{R^2}{r_2}} \right]$$

Résultante des forces appliquées au point B:

$$R_B = \frac{\mu b^2}{2\pi} \left[-\frac{1}{r_2 - r_1} - \frac{1}{r_2 - \frac{R^2}{r_2}} + \frac{1}{r_2 - \frac{R^2}{r_1}} \right]$$

Si le système $R_A = 0$, $R_B = 0$, possède une solution, il existera une position d'équilibre pour A et B, à condition que les dénominateurs des fractions ne soient pas nuls, ce qui exclue les cas sans intérêt où les dislocations sont confondues ou hors du cristal.

Le système peut s'écrire :

$$\begin{cases} -\frac{R^4}{r_1 \cdot r_2} + 2 \frac{r_1}{r_2} R^2 - r_1^2 - R^2 + \frac{r_2}{r_1} R^2 = 0 \\ \frac{R^4}{r_1 \cdot r_2} - 2 \frac{r_2}{r_1} R^2 + r_2^2 + R^2 - \frac{r_1}{r_2} R^2 = 0 \end{cases}$$

ou encore, à condition que : $r_1 \cdot r_2 \neq 0$

$$\begin{cases} (r_1 - r_2)^2 + (r_1 r_2 - R^2) \left(1 - \frac{r_1^2}{R^2} \right) = 0 & (1) \\ - (r_1 - r_2)^2 - (r_1 r_2 - R^2) \left(1 - \frac{r_2^2}{R^2} \right) = 0 & (2) \end{cases}$$

ce qui donne par addition :

$$\frac{(r_1 r_2 - R^2)}{R^2} (r_2^2 - r_1^2) = 0$$

Les solutions de cette équation sont :

1° Cas. $r_2 = -r_1$

Configuration symétrique.

L'équation (1) donne : $r_1 = R \sqrt{\sqrt{5} - 2}$

2° Cas. $r_2 = r_1$

Dislocations confondues

L'équation (1) donne :

$$r_1 = R$$

APPENDICE N°2

Dipôle non diamétral et symétrique par rapport à un diamètre.

(A, α , 3° Cas)

Le système (cf. Fig. VI-3) admet l'axe Ox comme axe de symétrie. Chaque ligne de dislocation est repérée par ses coordonnées polaires :

$$A \begin{cases} r \\ \theta \end{cases} \quad \text{et} \quad B \begin{cases} r \\ -\theta \end{cases}$$

Les forces exercées au point A sont :

- l'attraction de la dislocation B, dirigée suivant l'axe Oy.

$$F_{BA} = \frac{-\mu b^2}{2\pi} \cdot \frac{1}{2r \cdot \sin\theta}$$

- la force image,

$$F_{AA'} = \frac{\mu b^2}{2\pi} \cdot \frac{1}{\frac{R^2}{r} - r}$$

- la répulsion exercée sur A par la dislocation image de B,

$$F_{B'A} = \frac{\mu b^2}{2\pi} \cdot \frac{1}{\left(r^2 + \frac{R^4}{r^2} - 2R^2 \cos 2\theta\right)^{1/2}}$$

Les projections, dans les directions Ox et Oy, de la résultante des forces appliquées au point A sont respectivement :

$$R_{ox} = \frac{\mu b^2}{2\pi} \left[\frac{\cos\theta}{\frac{R^2}{r} - r} + \frac{\cos(\theta_x, B'A)}{\left(r^2 + \frac{R^4}{r^2} - 2R^2 \cos 2\theta\right)^{1/2}} \right]$$

et

$$R_{oy} = \frac{\mu b^2}{2\pi} \left[\frac{\sin\theta}{\frac{R^2}{r} - r} - \frac{1}{2r \cdot \sin\theta} + \frac{\sin(\theta_y, B'A)}{\left(r^2 + \frac{R^4}{r^2} - 2R^2 \cos 2\theta\right)^{1/2}} \right]$$

Les points dont les coordonnées vérifient le système $R_{ox} = 0$, $R_{oy} = 0$ seront des positions d'équilibre possible pour le dipôle.

Si $\varphi = \widehat{AIO}$, $(\pi - \varphi) = (Ox, B'A)$. On a :

$$\cos(Ox, B'A) = -\cos \varphi = -\frac{AK}{B'A} = -\frac{\left(\frac{R^2}{r} - r\right) \cos \theta}{\left(r^2 + \frac{R^4}{r^2} - 2R^2 \cos 2\theta\right)^{\frac{1}{2}}}$$

$$\sin(Ox, B'A) = \sin \varphi = \frac{B'K}{B'A} = \frac{\left(\frac{R^2}{r} + r\right) \sin \theta}{\left(r^2 + \frac{R^4}{r^2} - 2R^2 \cos 2\theta\right)^{\frac{1}{2}}}$$

et le système s'écrit :

$$R_{ox} = \frac{\mu b^2 \cos \theta}{2\pi} \left[\frac{1}{\frac{R^2}{r} - r} - \frac{\left(\frac{R^2}{r} - r\right)}{r^2 + \frac{R^4}{r^2} - 2R^2 \cos 2\theta} \right]$$

$$R_{oy} = \frac{\mu b^2 \sin \theta}{2\pi} \left[\frac{1}{\frac{R^2}{r} - r} - \frac{1}{2r \sin^2 \theta} + \frac{\left(\frac{R^2}{r} + r\right)}{r^2 + \frac{R^4}{r^2} - 2R^2 \cos 2\theta} \right]$$

R_{ox} pourra s'annuler pour les valeurs suivantes de θ .

1° Cas . $\theta = k\pi$

Dislocations confondues.

Car cette valeur de θ qui annule aussi R_{oy} représente le cas où les deux dislocations se confondent.

2° Cas . $\theta = \pi/2 + k\pi$

Dislocations diamétralement opposées.

Lorsqu'on remplace θ par cette valeur dans l'expression de R_{oy} , celle-ci s'écrit :

$$R_{oy} = \frac{\mu b^2}{2\pi} \left[\frac{-1}{2r} + \frac{1}{\frac{R^2}{r} - r} + \frac{1}{\frac{R^2}{r} + r} \right]$$

On retrouve donc exactement la même expression que dans le cas du dipôle symétrique et diamétral. La même valeur de r annule cette expression :

$$r = R \sqrt{\sqrt{5} - 2} .$$

APPENDICE N°3.

Dipôle symétrique dans un whisker de section carrée

$$(A, \alpha, 5^\circ \text{Cas})$$

La projection sur l'axe Ox de la résultante des forces qui s'exercent au point A, soit P_{Ox}^A est la somme de l'attraction de B sur A, de l'action des forces images de A et de l'action des forces images de B.

1°-Force radiale, ou attraction de la dislocation B sur A.

$$F_{BA} = - \frac{\mu b^2}{2\pi} \cdot \frac{1}{2x}$$

2°-Forces exercées sur A par les images de A.

a)-Termes de rang zéro :

$$\sum_i F_{A_i^0 A} = \frac{\mu b^2}{4\pi a} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{1}{(2n+1) - \frac{x}{a}} - \frac{1}{(2n+1) + \frac{x}{a}} \right]$$

b)-Termes de rang 1 :

on les obtient en effectuant la somme des projections sur Ox des forces exercées sur A par les dislocations images notées A_i^1 . On peut vérifier, et il en est de même pour tous les rangs suivants, que les contributions des images d'indice i pair s'annulent deux à deux, on a :

$$\sum_i P_{\text{Proj. Ox}} (F_{A_i^1 A}) = \frac{\mu b^2}{4\pi a} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{(2n+1) + \frac{x}{a}}{1 + [(2n+1) + \frac{x}{a}]^2} - \frac{(2n+1) - \frac{x}{a}}{1 + [(2n+1) - \frac{x}{a}]^2} \right]$$

c)-Termes de rang 2 :

$$\sum_i P_{\text{Proj. Ox}} (F_{A_i^2 A}) = \frac{\mu b^2}{4\pi a} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{(2n+1) - \frac{x}{a}}{4 + [(2n+1) - \frac{x}{a}]^2} - \frac{(2n+1) + \frac{x}{a}}{4 + [(2n+1) + \frac{x}{a}]^2} \right]$$

Lorsqu'on fait la somme pour tous les rangs successifs, on obtient la projection sur Ox de la résultante des forces exercées par les images de A sur la dislocation A. Cette résultante peut s'exprimer sous la forme de la série double :

$$\frac{\mu b^2}{4 \pi a} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} (-1)^p \left[\frac{(2n+1) - \frac{x}{a}}{p^2 + [(2n+1) - \frac{x}{a}]^2} - \frac{(2n+1) + \frac{x}{a}}{p^2 + [(2n+1) + \frac{x}{a}]^2} \right]$$

3° - Forces exercées sur A par les images de B.

a) - Termes de rang zéro :

$$\sum_i F_{(B_i^0 A)} = \frac{\mu b^2}{4 \pi a} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{1}{2n - \frac{x}{a}} - \frac{1}{2n + \frac{x}{a}} \right]$$

b) - Termes de rang 1 :

on peut vérifier, et il en est de même pour tous les rangs suivants, que les contributions des images d'indice i impair s'annulent deux à deux. Pour obtenir la contribution du rang 1 à la force totale exercée par les images de B, on effectue la somme des projections sur Ox de toutes les forces exercées sur A par les images d'indices B_i^1 . On arrive ainsi à :

$$\sum_i \text{Proj.}_{Ox} (F_{B_i^1 A}) = \frac{\mu b^2}{4 \pi a} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{2n + \frac{x}{a}}{1 + (2n + \frac{x}{a})^2} - \frac{2n - \frac{x}{a}}{1 + (2n - \frac{x}{a})^2} \right]$$

le terme d'indice zéro est exclus de cette somme: $\frac{\mu b^2}{4 \pi a} \cdot \frac{x/a}{1 + x^2/a^2}$

c) - Termes de rang 2 :

$$\sum_i \text{Proj.}_{Ox} (F_{B_i^2 A}) = \frac{\mu b^2}{4 \pi a} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{2n - \frac{x}{a}}{4 + (2n - \frac{x}{a})^2} - \frac{2n + \frac{x}{a}}{4 + (2n + \frac{x}{a})^2} \right]$$

le terme d'indice zéro est également exclus de la sommation.

La résultante des actions sur A des images de B peut se mettre sous la forme d'une série double à laquelle s'ajoute la série simple correspondant à tous les termes d'indice inférieur nul :

$$\frac{\mu b^2}{4 \pi a} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} (-1)^p \left[\frac{2n - \frac{x}{a}}{p^2 + (2n - \frac{x}{a})^2} - \frac{2n + \frac{x}{a}}{p^2 + (2n + \frac{x}{a})^2} \right] +$$

$$+ \frac{\mu b^2}{4 \pi a} \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^{p+1} \frac{\frac{x}{a}}{p^2 + (\frac{x}{a})^2}$$

La résultante s'écrit donc :

$$\mathcal{R}_{ox}^A = \frac{\mu b^2}{4 \pi a} \left[-\frac{1}{2} \frac{x}{a} + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n - \frac{x}{a}} - \frac{1}{n + \frac{x}{a}} \right) + \right.$$

$$\left. + \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^{p+1} \frac{\frac{x}{a}}{p^2 + \frac{x^2}{a^2}} + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p \left(\frac{n - \frac{x}{a}}{p^2 + (n - \frac{x}{a})^2} - \frac{n + \frac{x}{a}}{p^2 + (n + \frac{x}{a})^2} \right) \right]$$

On démontre facilement que ces sommes sont convergentes.

A partir d'une expression de ce type, la recherche ^{des} positions d'équilibre peut s'effectuer à l'ordinateur de la façon suivante :

l'expression

$$f(\rho) = -\frac{1}{2\rho} + \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^{p+1} \rho}{p^2 + \rho^2} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\rho}{n^2 - \rho^2} +$$

$$+ \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p \left[\frac{n - \rho}{p^2 + (n - \rho)^2} - \frac{n + \rho}{p^2 + (n + \rho)^2} \right]$$

est calculée pour différentes valeurs de $\rho = x/a$, en prenant chaque fois les 50 premiers termes des sommes sur n et sur p. La valeur de ρ qui correspond à $f(\rho) = 0$ représente la position d'équilibre.

$f(\rho)$ s'annule lorsque $\rho = x/a = 0,501$.

Le signe de $f(\rho)$ montre que l'équilibre est instable.

APPENDICE N° 4.

Dipôle coin . (A, β)

Si la dislocation A est repérée par ses coordonnées polaires (r, θ) et si b' est le vecteur de Burgers, Considérons les forces qui s'exercent au point A :

1°- Action de la dislocation B sur A :

$$F_{rc} = - \frac{\mu b'^2}{2\pi(1-\nu) \cdot 2r}$$

$$F_{\theta} = - \frac{\mu b'^2 \cdot \sin 2\theta}{2\pi(1-\nu) \cdot 2r}$$

2°- Action de la dislocation image A' :

$$F_{ri} = \frac{\mu b'^2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{1}{\frac{R^2}{r} - r}$$

$$F_{\theta i} = \frac{\mu b'^2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\sin 2\theta}{\frac{R^2}{r} - r}$$

3°- Action sur A de la dislocation image B' :

$$F_{ri'} = \frac{\mu b'^2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{1}{\frac{R^2}{r} + r}$$

$$F_{\theta i'} = \frac{\mu b'^2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\sin 2\theta}{\frac{R^2}{r} + r}$$

Les résultantes, dans les directions de glissement et de montée, s'écrivent respectivement :

$$R_{ox}^c = (F_{rc} + F_{ri} + F_{ri'}) \cos \theta - (F_{\theta} + F_{\theta i} + F_{\theta i'}) \sin \theta$$

$$R_{oy}^c = (F_{rc} + F_{ri} + F_{ri'}) \sin \theta - (F_{\theta} + F_{\theta i} + F_{\theta i'}) \cos \theta$$

soit,

$$(1) R_{ox}^c = \frac{\mu b'^2}{2\pi(1-\nu)} \cos \theta \cdot \cos 2\theta \left[-\frac{1}{2r} + \frac{1}{\frac{R^2}{r} - r} + \frac{1}{\frac{R^2}{r} + r} \right]$$

$$(2) R_{oy}^c = \frac{\mu b'^2}{2\pi(1-\nu)} \sin \theta \left[2 + \cos 2\theta \right] \left[-\frac{1}{2r} + \frac{1}{\frac{R^2}{r} - r} + \frac{1}{\frac{R^2}{r} + r} \right]$$

La résultante dans la direction du glissement s'annule,

$$\text{pour : } r = R \sqrt{\sqrt{5} - 2}$$

$$\text{ou pour : } \theta = \pi/2 + k\pi$$

$$\text{ou pour : } \theta = \pi/4 + k \pi/2 .$$

La résultante dans la direction de la montée s'annule ,

$$\text{pour : } r = R \sqrt{\sqrt{5} - 2}$$

$$\text{ou pour : } \theta = 2k\pi$$

Donc, le cercle de rayon $r = R \sqrt{\sqrt{5} - 2}$ est une position d'équilibre pour le dipôle. L'équilibre est stable dans la direction du glissement sur les arcs GG' et HH' (Fig. VI-7)

APPENDICE N°5

Dislocations parallèles, de composantes vis égales
et de signes opposés, de composantes coins égales
et de même signe.

(A, δ) .

1° - Somme des forces exercées au point A.

- Interaction des composantes vis :

$$F_r = - \frac{\mu b^2}{2\pi} \cdot \frac{1}{2\pi}$$

$$F_i = \frac{\mu b^2}{2\pi} \cdot \frac{1}{\frac{R^2}{\kappa} - \kappa}$$

$$F_{i'} = \frac{\mu b^2}{2\pi} \cdot \frac{1}{\frac{R^2}{\kappa} + \kappa}$$

- Interaction des composantes coins :

a) Forces radiales :

$$F_{rc} = \frac{\mu b'^2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{1}{2\kappa}$$

$$F_{ri} = \frac{\mu b'^2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{1}{\frac{R^2}{\kappa} - \kappa}$$

$$F_{ri'} = \frac{-\mu b'^2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{1}{\frac{R^2}{\kappa} + \kappa}$$

b) Forces tangentielles :

$$F_{\theta} = \frac{\mu b'^2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\sin 2\theta}{2\kappa}$$

$$F_{\theta i} = \frac{\mu b'^2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\sin 2\theta}{\frac{R^2}{\kappa} - \kappa}$$

$$F_{\theta i'} = - \frac{\mu b'^2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\sin 2\theta}{\frac{R^2}{\kappa} + \kappa}$$

où $\theta = (Ox, AB)$, c'est-à-dire l'angle entre le plan de glissement des deux dislocations et la droite qui les joint.

Projetons successivement dans les directions du glissement des composantes coins, puis de la montée :

$$R_{ox} = (F_r + F_i + F_{i'} + F_{rc} + F_{ri} + F_{ri'}) \cos \theta - (F_{\theta} + F_{\theta i} + F_{\theta i'}) \sin \theta$$

$$R_{oy} = (F_r + F_i + F_{i'} + F_{rc} + F_{ri} + F_{ri'}) \sin \theta + (F_{\theta} + F_{\theta i} + F_{\theta i'}) \cos \theta$$

Soit :

$$R_{ox} = \frac{\mu b^2 K \cdot \cos \theta}{4 \pi r} \left[\frac{R^4 + 3 r^4}{R^4 - r^4} \right] \left[\cos 2\theta - \frac{R^4 - 4 R^2 r^2 - r^4}{K (R^4 + 3 r^4)} \right]$$

et

$$R_{oy} = \frac{\mu b^2 K \cdot \sin \theta}{4 \pi r} \left[\frac{R^4 + 3 r^4}{R^4 - r^4} \right] \left[2 + \cos 2\theta + \frac{r^4 + 4 R^2 r^2 - R^4}{K (R^4 + 3 r^4)} \right]$$

2° - Discussion

Hormis les valeurs de r qui annulent le dénominateur de R_{ox} et R_{oy} et qui représentent des cas sans intérêt pour nous, soit :

$$r = 0 \quad \text{et} \quad r = R$$

les expressions de R_{ox} et R_{oy} peuvent s'annuler dans les conditions suivantes :

$$\begin{aligned} \text{a) } R_{ox} \text{ s'annule si : } & \theta = \pi/2 + k\pi \\ \text{ou si : } & \cos 2\theta = \frac{R^4 - 4 R^2 r^2 - r^4}{K (R^4 + 3 r^4)} \end{aligned}$$

Cette dernière solution n'existe qu'à la condition que :

$$-1 \leq \frac{R^4 - 4 R^2 r^2 - r^4}{K (R^4 + 3 r^4)} \leq 1 \quad (I)$$

b) $R_{\theta y}$ s'annule si : $\theta = k\pi$

$$\text{ou si : } \cos 2\theta = \frac{R^4 - 4R^2\lambda^2 - \lambda^4}{K(R^4 + 3\lambda^4)} = 2$$

cette solution n'existe qu'à la condition que :

$$1 \leq \frac{R^4 - 4R^2\lambda^2 - \lambda^4}{K(R^4 + 3\lambda^4)} \leq 3 \quad (\text{II})$$

On peut rechercher, en fonction des valeurs de K , pour quelles valeurs de $\lambda = r/R$ les conditions (I) et (II) sont satisfaites, on trouve :

- la condition (I) sera remplie pour les valeurs suivantes de K et de λ^2 .

$K > 5/3$	Quelque soit λ^2
$1 < K < 5/3$	$\lambda^2 \geq 0$
$0 < K < 1$	$\frac{-2 + \sqrt{5+2K-3K^2}}{3K+1} \leq \lambda^2 \leq \frac{2 - \sqrt{5-2K-3K^2}}{3K-1}$

- la condition (II) sera remplie pour :

$1/3 < K < 1$	$0 < \lambda^2 < \frac{-2 + \sqrt{5+2K-3K^2}}{3K+1}$
$0 < K < 1/3$	$\frac{-2 + \sqrt{5+6K-27K^2}}{9K+1} < \lambda^2 < \frac{-2 + \sqrt{5+2K-3K^2}}{3K+1}$

3° - Recherche des positions d'équilibre.

Posons : $Y = \cos. 2\theta$. Traçons (Fig. VI-9 bcd) pour diverses valeurs de K , les courbes d'équations :

$$Y = \frac{1 - 4X^2 - X^4}{K(1 + 3X^4)} \quad (III)$$

$$Y = \frac{1 - 4X^2 - X^4}{K(1 + 3X^4)} - 2. \quad (IV)$$

Les points d'intersection, L et L', de la courbe d'équation (III) avec la droite EF d'équation $Y = 1$, pour laquelle R_{O_3} s'annule, sont des positions d'équilibre possible pour le système. (lorsque $K = 0$, dipôle purement vis, la courbe (III) se réduit à deux droites parallèles d'équations :

$$X = \pm \sqrt{5 - 2}$$

qui correspondent au cercle d'équilibre déjà déterminé).

Les points d'intersection, M et M', de la courbe d'équation (IV) avec la droite CD d'équation $Y = -1$, qui annule R_{O_X} , seront aussi des positions d'équilibre.

Les points d'intersection LL' et MM' n'existent que si :

$$0 < K < 1$$

4° - Stabilité de l'équilibre.

On peut construire dans le plan xoy (Fig. VI-10) les courbes correspondantes à $R_{O_e} = 0$ et $R_{O_y} = 0$. Dans le cas où $K < 1$ seulement, il existera deux couples de positions d'équilibre :

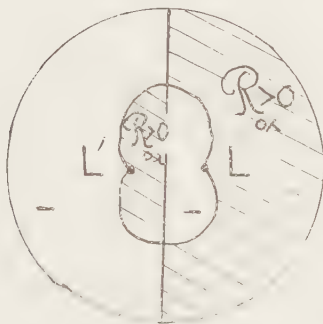
$$L \quad \begin{cases} r = R \sqrt{\frac{-2 + \sqrt{5 + 2K - 3K^2}}{1 + 3K}} \\ \theta = 0 \end{cases} \quad L' \quad \begin{cases} r = R \sqrt{\frac{-2 + \sqrt{5 + 2K - 3K^2}}{1 + 3K}} \\ \theta = \pi \end{cases}$$

d'une part, et

$$M \left\{ \begin{array}{l} r = R \sqrt{\frac{-2 + \sqrt{5 + 2K - 3K^2}}{1 + 3K}} \\ \theta = \pi/2 \end{array} \right.$$

$$M' \left\{ \begin{array}{l} r = R \sqrt{\frac{-2 + \sqrt{5 + 2K - 3K^2}}{1 + 3K}} \\ \theta = 3\pi/2 \end{array} \right.$$

Etudions le signe de R_{ox} et R_{oy} au voisinage des points LL' et MM' .
Le résultat est schématisé ci-dessous .



LL' est une position d'équilibre instable dans la direction du glissement et de la montée. MM' est une position d'équilibre stable dans la direction du glissement, instable dans la direction de la montée.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) HERRING et GALT Phys. Rev. 85 - 1060 - 1952
- (2) NABARRO et JACKSON Growth & Perf. of. Crystals, J. Wiley
p. 14 - 1958
- (3) VENABLES J. Appl. Phys. 31 - 8 - 1503 - 1960
DIKINA et SHPUNT Sov. Phys. Sol. States 4 - 2 - 405 - 1962
STRELKOV et SHPUNT Sov. Phys. Sol. States 4 - 8 - 1651 - 1963
- (4) SEARS Acta Met. 1 - 453 - 1953
Acta Met. 2 - 727 - 1954
Acta Met. 3 - 361 - 1955
- (5) GOMER Growth & Perf. p. 126 - 1958
- (6) BRENNER Acta Met. 4 - 62 - 1956
- (7) SUTTON ARS Journal, April, p. 593 - 1962
- (8) MEHAN, SUTTON & HERZEG AIAA Journal 4 - 1889 - 1966
- (9) "Materials for Missile and Space craft" Parker Editor (Mc.Gr. Hill)
- (10) Annales des Mines Oct-Nov p. 1009 - 1025 - 1966
- (11) COTTREL & KELLY Endeavour N° 1 - 27 - 1966
- (12) GYULAI Z. f. Physik 138 - 317 - 1954
- (13) EISNER Acta Met. 3 - 419 - 1955
- (14) BRENNER J. Appl. Phys. 28 - 1023 - 1957
- (15) GOMER J. Chem. Phys. 28 - 457 - 1958
- (16) COLEMAN, PRICE & CABRERA J. Appl. Phys. 28 - 1360 - 1957

- | | | |
|------|------------------------|--|
| (17) | CONTE | Thèse, Grenoble 1962 |
| (18) | BRENNER | Growth & Perf. of Crystals p. 157 - 1958 |
| (19) | DE BLOIS | J. Appl. Phys. 29 - 459 - 1958 |
| | DE BLOIS & BEAN | Bull. Amer. Phys. Soc. II- 3 - 267 - 1958 |
| | DE BLOIS & GRAHAM | J. Appl. Phys. 29 - 528 - 1958 |
| | | J. Appl. Phys. 29 - 931 - 1958 |
| (20) | LAUKONIS | Mem. Scient. Rev. Metallurg. LXII
179-1965 |
| (21) | ALLAN & WEBB | Acta Met. 7 - 9 - 646 - 1959 |
| (22) | GORSUCH | G.E Res. Lab. Rept. N° 57 - RL 1840
1957 |
| (23) | HAUPTMANN & SVOBODA | Collect. Czech. Chem. Communicat.
30 - N° 5 - 1373 - 1965 |
| (24) | KITAKA & KISHI | Japanese Journal Of Appl. Phys.
4.N° 9.661 - 1965 |
| (25) | WAGNER & ELLIS | Appl. Phys. Letters 4 - 5 - 89 - 1964 |
| (26) | BARNES & ELLIS | J. Appl. Phys. 36 - 7 - 2296 - 1965 |
| (27) | PEACH | Cité dans "Growth and Perf. of crystals "
John Wiley 1958 p. 38 |
| (28) | ESHELBY | Phys. Rev. 91 - 755 - 1953 |
| (29) | FRANK, F.C | Phil. Mag. 44 - 854 - 1953 |
| (30) | FRAK ^N S J. | Acta Met. 6 - 103 - 1958 |
| (31) | AMELINCKX | Cité dans "Growth and Perf. of Crystals"
p. 41 - 1958 |

- | | | |
|------|------------------------------|--|
| (32) | ESHELBY. | J. Appl. Phys. 24 - 176 - 1953. |
| (33) | AMELINCKX. | Growth and Perf. p.139 - 1958. |
| (34) | COLEMAN. | Growth and Perf. p.139 - 1958. |
| | | J. Appl. Phys. 28 - 1512 - 1957. |
| | | J. Appl. Phys. 29 - 527 - 1958. |
| | | J. Appl. Phys. 29 - 931 - 1958. |
| | | J. Appl. Phys. 29 - 1487 - 1958. |
| | | J. Appl. Phys. 29 - 1451 - 1958. |
| | | J. Appl. Phys. 29 - 1619 - 1958. |
| (35) | WEBB. | Growth and Perf. p. 230 - 1958. |
| (36) | DRAGSDORF & WEBB. | J. Appl. Phys. 29 - N° 5 - 817 - 1958. |
| (37) | WEBB. | J. Appl. Phys. 36 - N°1 - 214 - 1965. |
| (38) | LASKO. | "Electron Microscopy" Acad. Press.
C - 12 - 1962. |
| (39) | DRUM & MITCHELL. | Appl. Phys. Letters 4 - 9 - 164 - 1964. |
| (40) | WAGNER & JACKSON. | J. Appl. Phys. 36 - N°7 - 2132 - 1965. |
| (41) | PRICE. | Phil. Mag. V. 5 - N° 52 - p.417 - 1960. |
| (42) | DRUM. | J. Appl. Phys. 36 - 3 - 816 - 1965. |
| (43) | JOUTY, REGIS .R. & REGIS .M. | J. Physique 24 - 587 - 1963. |
| (44) | REGIS .M. | C. R. Acad. Sci. Paris 262 - 1444 B - 1966. |
| (45) | KIKUCHI .S. | Jap. J. Phys. 5 - 83 - 1928. |
| (46) | KIKUCHI .S. | " Electron Microscopy" p. 5 .Editor
Ryozi Uyeda. Nagoya University. |

- | | | |
|----------|----------------------------------|--|
| (47) | LAUE | Ann. Phys. Lpz. 23 - 705 - 1935 |
| (48) | KAINUMA | Acta Cryst. 8 - 247 - 1955 |
| (48 bis) | WAYMAN | J. Appl. Phys. 32 - 10 - 1845 - 1961 |
| (49) | Discussion | Growth & Perf. p. 245 - 1958 |
| (50) | GILMAN | Acta Met. 7 - N° 5 - 357 - 1959 |
| (51) | BRENNER | Growth & Perf. p. 165 - 166 - 1958 |
| (52) | REGIS M. | Thèse 3° Cycle - Montpellier 1963 |
| (53) | REGIS M. | J. Phys. Rad. 24 - 413 - 1963 |
| (54) | PASCAL | Tome 3 p. 242 - 259 |
| (55) | SABATIER | Bull. soc. Chim. 13 - 870 - 1895 |
| (56) | WAGNER | Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng.
194 - 214 - 1952 |
| (57) | MOTT & GURNEY | Electronic Processes in Ionic Crystals
Dover Pub. N.Y. p. 62 |
| (58) | TUBANDT & EGGERT | Zeits f. anorg. Chem. 110 - 196 - 1920 |
| (59) | Van HEIMENDHAL, BELL & THOMAS G. | J. Appl. Phys. 35 - 3615 -
1964 |
| (60) | HASHIMOTO | J. Appl. Phys. 35 - 276 - 1964 |
| (61) | AMELINCKX | Growth & Perf. p. 143 - 1958 |
| (62) | MULLER | J. Appl. Phys. 30 - 1843 - 1959
Adv. in Electronics & Electron. Physics.
XIII - 83 - 1960
Direct Observation of Imperfections in
Crystals - J. Wiley p. 77 - 1961. |

- (63) ROSE. J. Appl. Phys. 27 - 215 - 1956.
- (64) ARNOLD & KOONCE. Cités dans Growth & Perf. 1958.
- (65) PFISTER. Ann. Phys. Lpz. 11 - 239 - 1953.
- KAINUMA. J. Phys. Soc. Japan. 8 - 685 - 1953.

OUVRAGES DE REFERENCES.

- AMELINCKX. The direct observation of dislocations.
(Academic Press, N.Y.) 1964.
- COTTRELL. Dislocation and Plastic flow in Crystals.
(Oxford University Press.) 1953.
- FRIEDEL. Dislocations . (Pergamon Press.) 1964.
- JAMES. The Optical Principles of the diffraction
of X-Rays. (Bell & Sons), Londres 1948.
- HOLLIDAY. Composite Materials.
(Elsevier Publ. Co.) .1966.
- MOTT & GURNEY. Electronic Processes in Ionic Crystals.
(Dover Publications N.Y.) (2° Edition)
- NEWKIRK & WERNICK. Direct observation of imperfections in
Crystals. (John Wiley.) 1961.
- PINSKER. Electron diffraction (Butterworth Sc.
Publ.) 1953.
- SAADA. Microscopie électronique des lames
minces cristallines. (Masson) 1966.

- | | |
|---------------------------------------|---|
| HIRSCH. | Electron Microscopy of thin Crystals.
(Butterworths) 1965. |
| SOKOLNIKOFF. | Mathematical Theory of Elasticity.
(Mc. Graw Hill) 1946. |
| SHOCKLEY , HOLLOMON , SEITZ , MAURER. | Imperfections in nearly Perfect Crystals.
(John Wiley) 1950. |
| THOMAS. | Transmission Electron Microscopy in
metals. (John Wiley) 1961. |
| TIMOSHENKO. | Theory of Elasticity.
(Mc. Graw Hill) 1946. |
| VAN BUEREN. | Imperfections in Crystals.
(North Holland Pub.) 1961. |



TABLE DES MATIERES.

Chapitre I	INTRODUCTION.	1
Chapitre II	TRAVAUX ANTERIEURS - RESUME DU PRESENT TRAVAIL.	5
A- <u>Résumé des travaux antérieurs.</u>		
α)-Etude des conditions de croissance.		
β)-Mécanismes de croissance proposés.		
γ)-Recherche de la présence de dislocation dans les whiskers.		
δ)-Les lignes de Kikuchi.		
B- <u>Discussion.</u>		
C- <u>Résumé du présent travail.</u>		
α)-Observation directe de la croissance filamenteuse.		
β)-Recherche de la présence de dislocations dans les whiskers ainsi formés.		
Chapitre III	ETUDE DU MODE DE CROISSANCE DES TRICHITES PAR OBSERVATION DIRECTE.	17
A- <u>Description du montage.</u>		
α)-Le four.		
β)-Le montage du four.		
γ)-La régulation de température.		
δ)-La protection de la fenêtre.		
ξ)-Les nacelles et l'hydrogène.		
η)-L'éclairage.		
ζ)-Les vibrations des whiskers.		

B- Croissance filamentaire à partir d'halogénures de cuivre. α)-Marche à suivre au cours d'une réduction. β)-Réductions à partir de $\text{Cu Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. γ)-Autres halogénures.C- Discussion.Chapitre IV. ACTIVATION DE LA CROISSANCE DES WHISKERS. 35.A- Influence d'une irradiation préalable aux rayons X.B- Croissance filamentaire assistée par un champ électrique. α)-Etude de la croissance sur monocristaux de $\text{Cu Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. β)-Etude de la croissance sur monocristaux de Cu Cl .C- Conclusion.Chapitre V. ETUDE DE LA STRUCTURE DES WHISKERS EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE. 43.A- Premières expériences.B- Méthode indirecte de recherche de la dislocation axiale. α)-Description de la méthode. β)-Précision. γ)-Résultats. δ)-Conclusion - Généralité de la méthode.C- Etude directe à 1000 kV.D- Whiskers déformés par flexion.E- Conclusion - Absence de la dislocation unique.

Chapitre VI. STABILITE D'UN SYSTEME DE DEUX DISLOCATIONS PARALLELES A L'AXE DANS UN WHISKER. 67.

A- Etude théorique.

α)-Dipôle purement vis.

β)-Dipôle purement coin.

γ)-Dipôle mixte.

δ)-Paire de dislocations parallèles, de composantes vis égales et de signes opposés, de composantes coins égales et de même signe.

ξ)-Résumé.

B- Comparaison avec l'expérience.

α)-Compatibilité des observations de Müller avec les conditions de stabilité prévus.

β)-Conséquences imposées par la condition de stabilité sur les dislocations d'un cristal réel.

C- Etude des combinaisons possibles de deux dislocations unitaires du type $a/2 \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$ dans un whisker d'axe $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$.

D- Conclusion.

CONCLUSION. 85.

et

PERSPECTIVES . 87.

Appendices. 91.

Bibliographie. 107.

DEUXIEME THESE.

Vu et permis d'imprimer
MONTPELLIER, le

Le Recteur de l'Académie
de MONTPELLIER,

Vu et approuvé
MONTPELLIER, le

Le Doyen de la Faculté
des Sciences,

